N° d'ordre 378 Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (PHYSICOCHIMIE APPLIQUEE)

par

Jean-Paul CHANTEGRAILLE

☆ ☆ ☆

Contribution des méthodes récentes de spectrométrie de rayons X à la détermination du phosphore dans les matrices calciques

Applications aux apatites et phosphogypses

☆ ☆ ☆

Soutenue le 12 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. C. EYRAUD Président

P. MICHEL

M. MURAT

M. ROMAND Examinateurs

B. GRUBIS

N° d'ordre 378 Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (PHYSICOCHIMIE APPLIQUEE)

par

Jean-Paul CHANTEGRAILLE

☆ ☆ ☆

Contribution des méthodes récentes de spectrométrie de rayons X à la détermination du phosphore dans les matrices calciques

Applications aux apatites et phosphogypses

☆ ☆ ☆

Soutenue le 12 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. C. EYRAUD Président

P. MICHEL
M. MURAT
M. ROMAND
B. GRUBIS
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON 1

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice-Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R)

U.E.R médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U.E.R médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U.E.R médicale LYON-NORD : Mr le Pr J.P GARIN

U.E.R médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U.E.R des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U.E.R des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférence

U.E.R de Biologie Humaine : Mr le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E.P

U.E.R des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U.E.R de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U.E.R de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U.E.R de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U.E.R des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U.E.R de Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférence

U.E.R de Physique nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U.E.R de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J.H. BIGAY

I.U.T 1 : Mr le Pr B. POUYET

I.U.T 2 : Mr J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A mes Parents

A mes Maîtres

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'Université Claude Bernard LYON I.

Que Monsieur le Professeur C. EYRAUD trouve ici, l'expression de notre respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre jury de thèse.

Nos remerciements vont à Monsieur le Professeur P. MICHEL qui nous a fait bénéficier de sa haute compétence en acceptant de juger nos travaux.

Nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur ROMAND, Maître-Assistant, pour la patience avec laquelle il a su nous initier à la recherche. Qu'il nous soit permis de lui témoigner notre sincère gratitude pour nous avoir fait bénéficier de sa grande expérience et pour l'aide constante qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Notre reconnaissance va également à Monsieur M. MURAT Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à notre jury.

Nos remerciements s'adressent à Monsieur B. GRUBIS pour avoir bien voulu participer à notre jury.

Nous remercions vivement la Compagnie Générale de Radiologie (C.G.R.) pour l'accueil bienveillant qui nous a toujours été réservé dans ses laboratoires. Que d'autre part, Messieurs J.P. DEBARD et P. CHARBIT de la Société SIEMENS soient particulièrement remerciés pour les mesures qu'ils ont effectuées dans leur laboratoire de KARLSRUHE. Nous adressons enfin nos vifs remerciements à la Société Rhône-Progil et au laboratoire de Géologie de l'Université de Strasbourg (Mr LUCAS, Melle PREVOT) qui nous ont aimablement fourni les échantillons étudiés dans ce travail.

Que tous les membres des laboratoires de Chimie Appliquée d'une part, de Chimie Physique d'autre part et en particulier Messieurs Y. ARNAUD et R. BADOR trouvent ici l'expression de notre cordiale sympathie.

Madame GAVA du laboratoire de Chimie Physique a eu la tâche délicate de dactylographier ce texte. Nous la remercions de sa collaboration efficace.

INTRODUCTION

Les phosphates de calcium naturels (apatites) et les sulfates de calcium de synthèse sont respectivement les matières premières et les sous-produits de la fabrication industrielle de l'acide phosphorique, lequel est obtenu suivant la réaction:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Ca(SO_4) + 2H_3PO_4$$

Les apatites sont constituées de phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ et de nombreuses impuretés dont la nature et les concentrations dépendent de l'origine des échantillons. Les sulfates de calcium de synthèse renferment ces mêmes impuretés. De plus, ils contiennent systématiquement du phosphore (apatite résiduelle, acide orthophosphorique, ions HPO_4^{2-} incorporés au réseau du sulfate). Ces sous-produits doivent être valorisés et sont le plus souvent utilisés soit comme adjuvants dans l'industrie des ciments soit comme matière première dans l'industrie plâtrière.

L'analyse du phosphore dans les apatites et leurs sous-produits à l'aide des techniques conventionnelles de la chimie analytique est longue et fastidieuse. L'apport des techniques physiques peut donc être d'un grand intérêt. C'est pourquoi nous avons testé dans ce domaine les possibilités de la spectrométrie de rayons X.

Le premier chapître traite des propriétés fondamentales des rayonnements X, du principe de la spectrométrie de fluorescence et des méthodes d'analyse.

Le deuxième chapître rend compte en fluorescence X classique, des difficultés particulières de l'analyse du phosphore dans les matrices calciques (interférence spectrale de PK_{α} d'ordre 1 avec CaK_{β} d'ordre 2) et décrit les méthodes adoptées (dispersion, excitation, détection sélectives) pour résoudre ce problème.

Les troisième et quatrième chapîtres sont consacrés aux résultats expérimentaux et à leur interprétation.

CHAPITRE I

THEORIE ET PRATIQUE DE LA FLUORESCENCE X

1. Généralités.

Dans un atome toute transition électronique d'un premier état à un second d'énergie inférieure engendre l'émission d'une radiation électromagnétique dont la fréquence est définie par la relation

$$h\nu = E_1 - E_2$$

où h est la constante de Planck
ν la fréquence de la radiation
E_1 l'énergie de l'état initial
E_2 l'énergie de l'état final

Lorsque les transitions se rapportent à des niveaux électroniques internes (fig. 1) les longueurs d'onde des radiations émises appartiennent au domaine des rayons X.

2. Rayonnement excitateur (ou primaire) en fluorescence X.

L'émission de rayons X par les atomes est subordonnée à l'ionisation des couches électroniques de basse énergie à l'aide d'une source d'excitation appropriée.

En fluorescence X, le rayonnement excitateur est émis en général par un tube à rayons X. Dans celui-ci,une différence de potentiel élevée (quelques dizaines de keV) est appliquée entre une source d'électrons (cathode) et une cible déterminée (anode ou anticathode). Les électrons accélérés dans l'espace inter-électrodes bombardent l'anticathode et donnent naissance à un rayonnement X complexe (fig. 2).

2.1. Emission du spectre de freinage polychromatique

Le rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung est le produit de la transformation de l'énergie cinétique des électrons incidents fortement décélérés dans le champ électrique des noyaux. L'intensité des radiations émises varie d'une façon continue avec la longueur d'onde, et ce au-delà d'une valeur minimale donnée par la loi de DUANE et HUNT (1)

$$\lambda o = \frac{hc}{eV}$$

où c est la célérité de la lumière
e la charge de l'électron
V la tension d'accélération des électrons

L'intensité du Bremsstrahlung en fonction de la longueur d'onde obéit à la loi de KRAMERS (2, 3)

$$I_\lambda = KiZ \left(\frac{\lambda}{\lambda o} - 1\right) \frac{1}{\lambda 2}$$

où I_λ est l'intensité du rayonnement pour la longueur d'onde λ
i l'intensité du courant débité par le tube
Z le numéro atomique du métal constituant l'anticathode
K une constante de proportionnalité.

L'intensité totale de ce rayonnement de freinage est égale à

$$I = KiZV^2$$

Par suite l'intensité du rayonnement augmente et le maximum de la distribution I_{λ_M} (voir fig. 2) se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la tension d'accélération croît.

Pour une même puissance dissipée dans le tube, l'intensité du rayonnement croît proportionnellement au numéro atomique de l'anticathode.

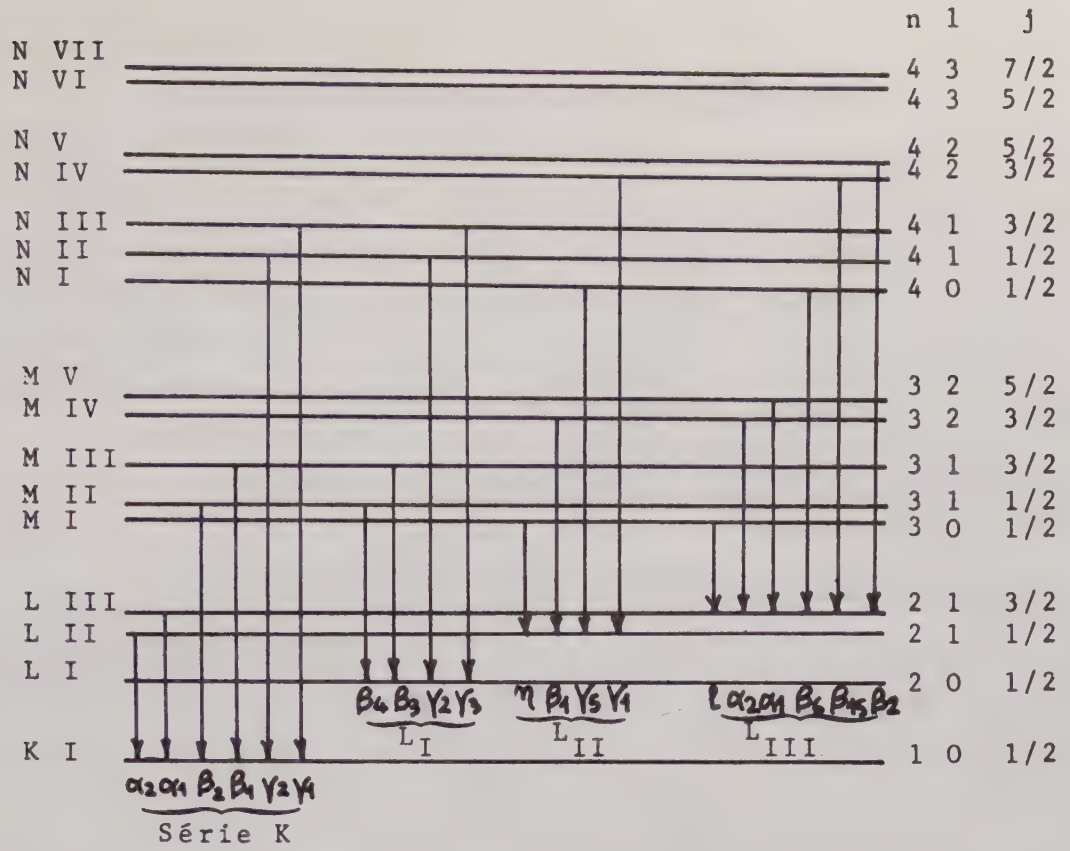
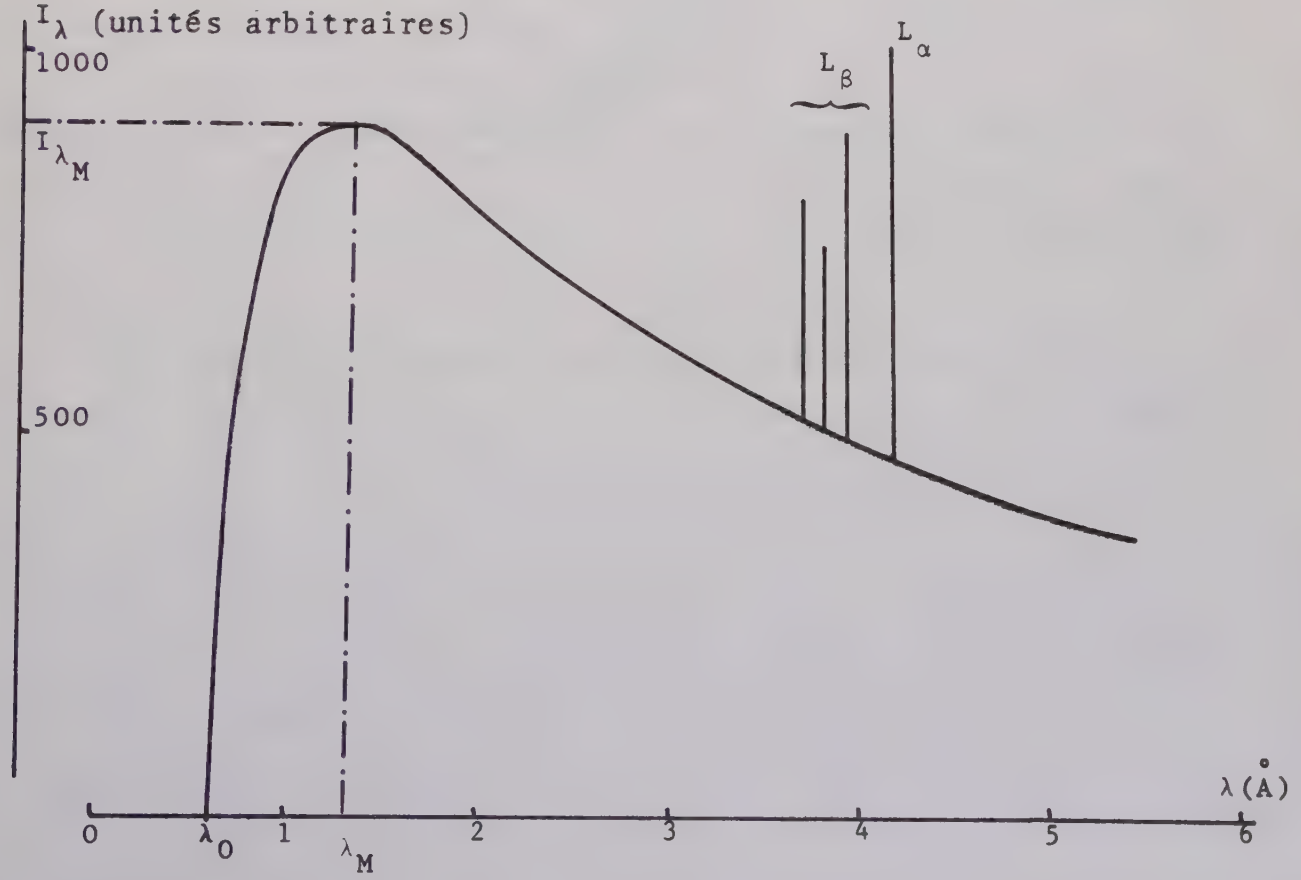


Fig. 1. Radiations caractéristiques

Fig. 2. Spectre d'un tube à rayons X à anticathode d'Ag (20 kV, 30 mA)



2.2. Emission du spectre caractéristique

Le spectre caractéristique résulte de l'ionisation des atomes constituant l'anticathode. Cette excitation est possible si les électrons incidents possèdent une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison des électrons à expulser Dans ces conditions, les radiations caractéristiques de l'anticathode sont émises par les atomes revenant à l'état d'équilibre; les fréquences correspondantes sont bien déterminées et ne dépendent que de la nature de l'atome bombardé.

3. Interaction des rayons X avec la matière.

L'interaction des rayons X avec la matière s'explique à l'aide de deux processus : la diffusion et l'effet photoélectrique.

3.1. Diffusion

La diffusion cohérente (diffusion Rayleigh) résulte d'un choc élastique entre un photon X incident et un électron. La longueur d'onde de la radiation diffusée est alors égale à celle de la radiation incidente.

La diffusion incohérente (diffusion Compton) résulte au contraire d'un choc inélastique. La perte d'énergie correspondante se traduit par une augmentation $\Delta\lambda$ de la longueur d'onde de la radiation :

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \Phi')$$

où m est la masse de l'électron au repos et Φ' l'angle de diffusion.

3.2. Effet photoélectrique

L'absorption par effet photoélectrique est possible si l'énergie $h\nu$ des photons incidents est supérieure à l'énergie de liaison E_ℓ des électrons des couches internes. Dans ces conditions, un photoélectron est éjecté avec l'énergie

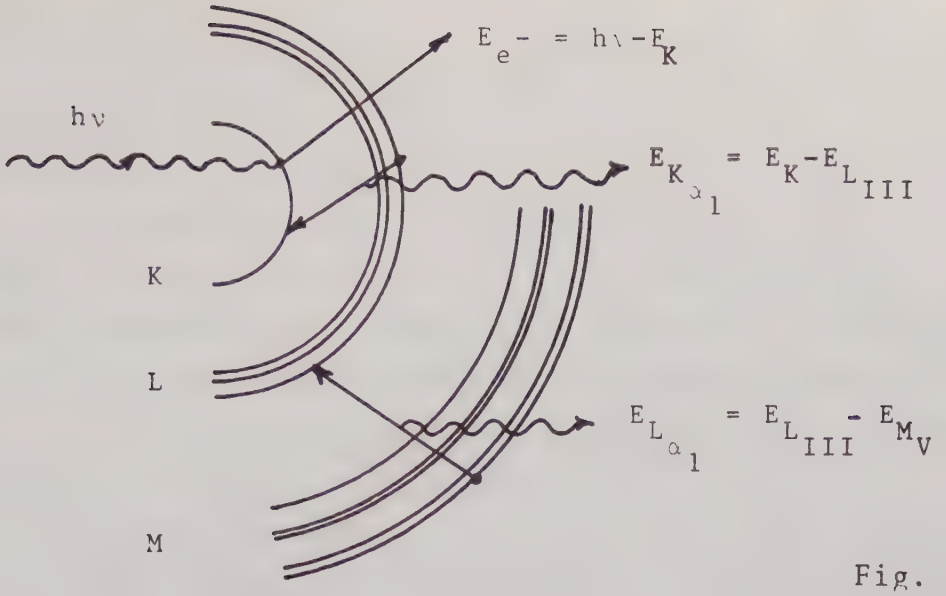


Fig. 3

Processus d'émission des photons X et des électrons Auger

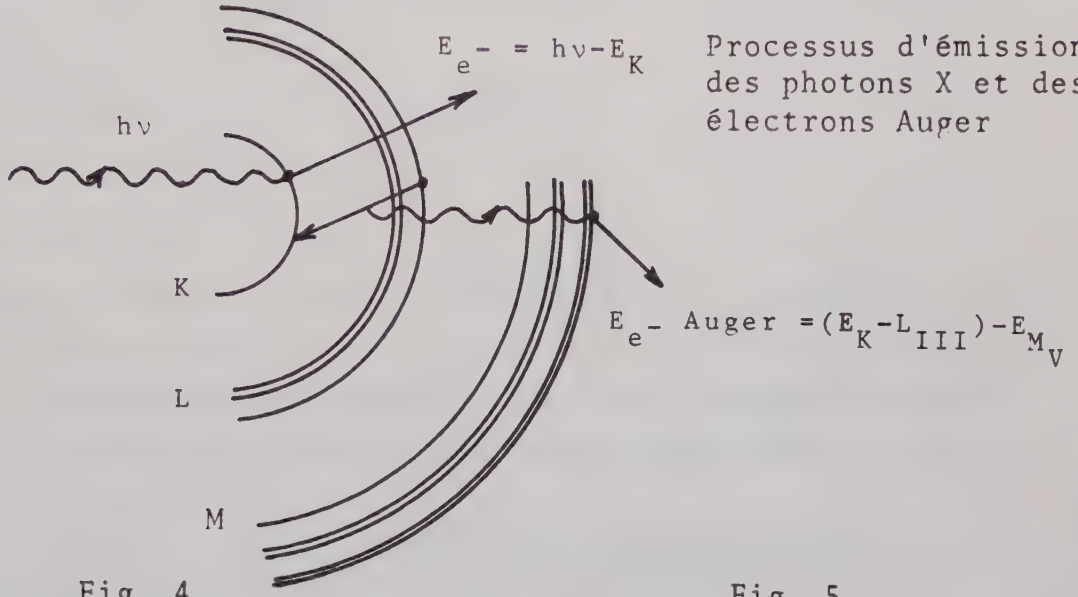


Fig. 4

Rendement de fluorescence

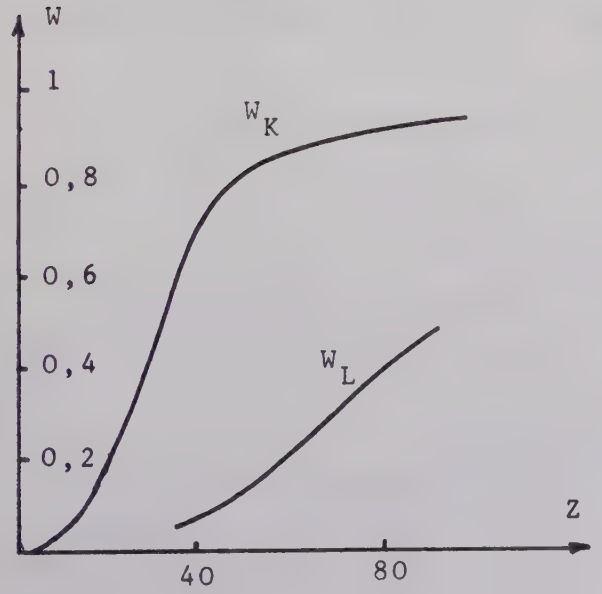
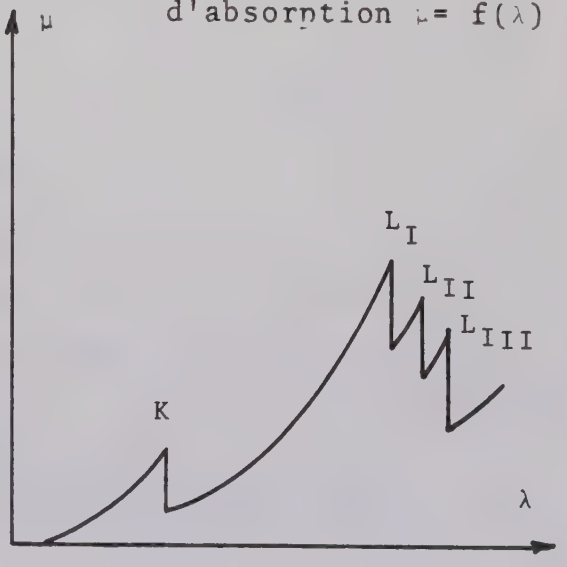


Fig. 5

Coefficient massique d'absorption $\mu = f(\lambda)$



$E_e = h\nu - E_\zeta$. La réorganisation du cortège électronique a lieu soit par émission de photons X, soit par émission d'électrons Auger (fig. 3). Ainsi supposons une ionisaton en K, la lacune créée peut être par exemple comblée par un électron en provenance de la sous-couche L_{III}. L'énergie de la transition électronique ($E_K - E_{L_{III}}$) est émise sous la forme d'une radiation $K\alpha_1$ ou sous la forme d'un électron Auger, lequel ayant l'énergie de liaison E_ζ, est éjecté avec l'énergie : $E_{e\text{- (Auger)}} = (E_K - E_{L_{III}}) - E_\zeta$.

La probabilité d'émission des radiations d'une série j résultant d'une ionisation d'un atome dans la couche correspondante est appelée rendement de fluorescence Wj :

$$Wj = \frac{\text{nombre de transitions radiatives Xj}}{\text{nombre total d'ionisation de la couche j}}$$

Le rendement de fluorescence (fig. 4) augmente avec le numéro atomique ; pour un même élément, il est plus élevé pour la couche K que pour la couche L ce qui signifie que la probabilité de réorganisation du cortège électronique par effet Auger est supérieure en ce qui concerne la couche L.

3.3. Absorption

L'absorption d'un rayonnement primaire de longueur d'onde λ pour un élément de numéro atomique déterminé obéit à la loi exponentielle

$$I = I_o \exp - (\mu_\lambda \rho x)$$

où I est l'intensité du faisceau émergent

I_o l'intensité du rayonnement primaire

μ_λ le coefficient massique d'absorption de cet élément pour la longueur d'onde λ.

ρ la masse volumique de cet élément

x l'épaisseur traversée par le rayonnement X.

Le coefficient massique d'absorption s'exprime en $cm^2.g^{-1}$. Il est la somme de trois termes :

$$\mu = \tau + \sigma_{coh.} + \sigma_{incoh.}$$

où τ est le coefficient massique d'absorption photoélectrique

$\sigma_{coh.}$ le coefficient massique de diffusion cohérente.

$\sigma_{incoh.}$ le coefficient massique de diffusion incohérente.

Les variations du coefficient massique d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un élément de numéro atomique donné, sont montrées figure 5. Cette courbe met en évidence, l'existence de discontinuités pour des longueurs d'onde spécifiques des énergies de liaison des électrons. Un photon primaire d'énergie inférieure à celle d'une discontinuité ne peut pas produire l'ionisation du niveau correspondant et par suite l'émission des radiations caractéristiques qui s'y rapportent.

Entre deux discontinuités le coefficient massique d'absorption varie quasi proportionnellement au cube de la longueur d'onde.

Dans le cas de composés, le coefficient massique d'absorption total est donné par la relation

$$\mu = \sum_i \mu_i C_i$$

où μ_i est le coefficient d'absorption de l'élément i

et C_i sa concentration.

4. Appareillage (fig. 6)

La spectrométrie X est l'étude qualitative et quantitative des émissions X secondaires. Le dispositif expérimental conventionnel est composé d'une source de rayons X, d'un support d'échantillons, d'un ensemble spectro-goniométrique,

d'un système de détection et d'un ensemble de traitement et de comptage.

4.1. Source de rayons X.

Le choix du tube à rayons X, donc de la nature de son anticathode, doit être fait en fonction de la longueur d'onde de la radiation à détecter. En effet l'efficacité de l'excitation augmente avec l'absorption des radiations primaires par les atomes. Sachant que l'intensité des raies caractéristiques du rayonnement excitateur est supérieure à celle du Bremsstrahlung il est en général approprié d'utiliser des tubes dont les radiations caractéristiques peuvent être fortement absorbées. Dans ces conditions, les tubes usuels employés sont le tube à anticathode de tungstène (λ_{K_α} = 0, 211 Å) pour l'analyse des éléments lourds, le tube à anticathode de chrome (λ_{K_α} = 2,29 Å) pour l'analyse des éléments légers. Cependant, d'autres anticathodes sont également utilisées : or (λ_{K_α} = 0,182 Å), molybdène (λ_{K_α} = 0,710 Å) et argent (λ_{K_α} = 0,561 Å).

4.2. Ensemble spectro-goniométrique.

Le rayonnement issu du tube à rayons X irradie la surface de l'échantillon à analyser sous un angle d'incidence qui est une constante de l'appareillage utilisé. Les rayonnements secondaires sont émis par l'échantillon dans toutes les directions de l'espace. Un système de collimation (fentes de Soller) détermine l'angle d'émergence Ψ du faisceau X soumis à la détection. Les fentes éliminent les rayons X trop divergents.

Pour un angle d'incidence θ , un monocristal analyseur diffracte sous un angle 2θ la radiation monochromatique λ du spectre de fluorescence. Ces paramètres sont reliés par la relation de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

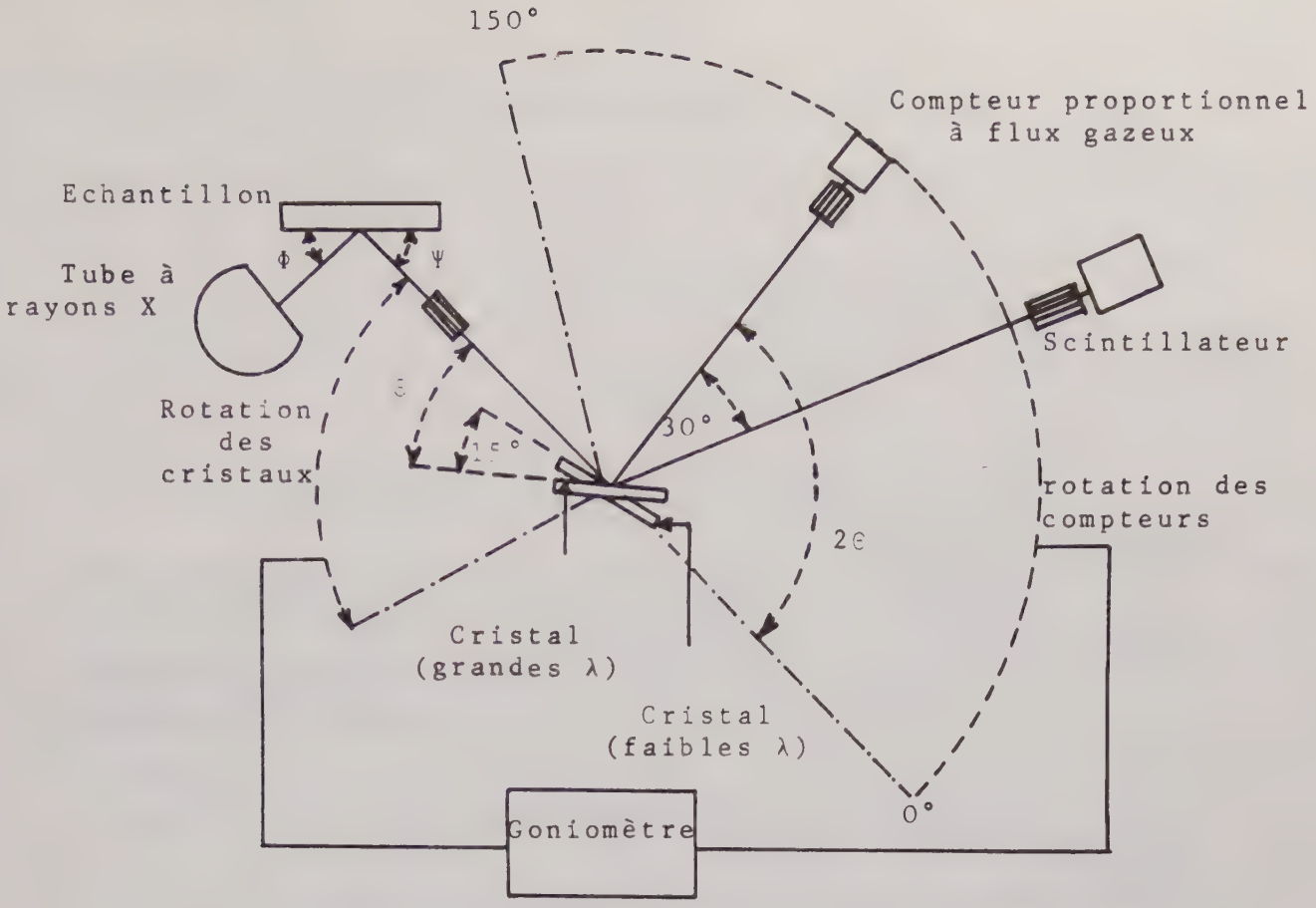


Fig. 6

Schéma d'un spectromètre

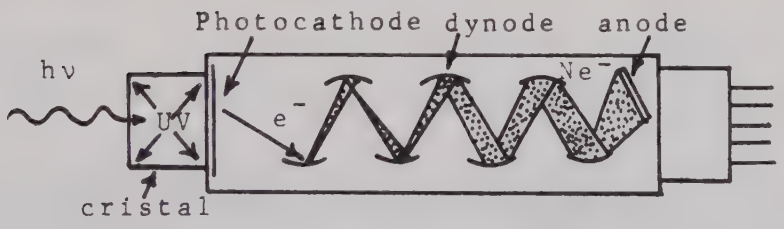


Fig. 7

Schéma d'un compteur à scintillation

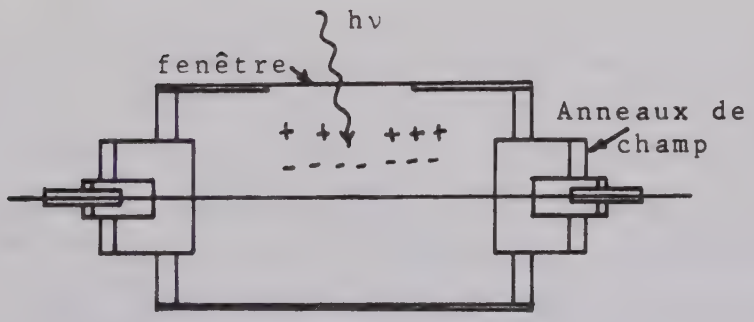


Fig. 8

Schéma d'un compteur proportionnel
à flux gazeux

où n est l'ordre de la réflexion et d la distance interréticulaire du cristal.

On caractérise le cristal analyseur par son pouvoir de séparation et son pouvoir de réflexion.

Le pouvoir séparateur est donné par :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}$$

Cette expression est obtenue en différentiant la relation de Bragg.

Le pouvoir de réflexion quant à lui, dépend de la nature du cristal et du traitement de surface.

Les cristaux analyseurs les plus couramment employés sont ceux de pentaérythritol (PE) pour l'analyse des éléments légers et de fluorure de Lithium (LiF) pour l'analyse des éléments lourds. D'autres cristaux sont utilisés dans des cas spécifiques.

4.3. Système de détection

Les rayons X diffractés sous un angle 2θ sont détectés à l'aide de compteurs. Ceux-ci réalisent la conversion des différentes énergies photoniques en impulsions électriques.

4.3.1. Compteur à scintillation (fig. 7)

Le compteur à scintillation est adapté à la détection des radiations de forte énergie.

Dans ce détecteur, l'absorption des photons X par un cristal scintillateur (iodure de sodium activé au thallium par exemple) donne naissance à des photoélectrons. Ceux-ci perdent alors leur énergie en excitant les atomes du cristal, lesquels reviennent à leur état d'équilibre en émettant des photons lumineux (visible et U.V.). Ces derniers tombent enfin sur une photocathode ; le flux d'électrons correspondant est amplifié dans un photomultiplicateur à dynodes et atteint l'anode terminale en y produisant une chute de tension.

4.3.2. Compteur à gaz (fig. 8)

Le compteur à gaz est adapté à la détection des radiation de faible énergie.

Ce détecteur est essentiellement constitué d'une chambre métallique cylindrique électriquement reliée à la masse (cathode) et d'un fil central de tungstène porté à un potentiel positif de 1,6 KeV environ (anode). Le mélange gazeux est généralement composé d'argon (90 %) et de méthane (10 %).

La détection est obtenue par effet photoélectrique sur les atomes d'argon, le méthane servant à régulariser la décharge par avalanche c'est à dire par multiplication gazeuse. Les électrons résultant atteignent l'anode centrale polarisée positivement et y provoquent une chute de tension.

4.3.3. Caractéristiques des compteurs

La résolution est définie comme la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) d'un pic correspondant à la détection d'une radiation monochromatique. En effet pour des photons X de même longueur d'onde, l'amplitude des impulsions n'est pas rigoureusement la même. La courbe représentative de ces variations d'amplitude est une courbe de Gauss.

La résolution limite que l'on pourrait obtenir, compte-tenu de la nature statistique des phénomènes de détection, est appelée résolution théorique. En pratique, il faut tenir compte d'une part de l'élargissement des pics dû au bruit électrique de l'ensemble détecteur et électronique associée et d'autre part de la résolution instrumentale.

La résolution expérimentale du système de détection est définie à partir de la somme quadratique de plusieurs contributions

$$(LTMH)^2 = \overline{\Delta E}^2 = \overline{\Delta E_t}^2 + \overline{\Delta E_{el}}^2 + \overline{\Delta E_i}^2$$

où ΔE_t , ΔE_l et ΔE_i sont respectivement la résolution théorique , la résolution électrique et la résolution instrumentale.

L'efficacité est définie en pourcentage de photons X qui produisent des impulsions analysables. Elle varie d'une manière importante au voisinage des discontinuités d'absorption des éléments du détecteur (argon, iode et sodium). Le choix du gaz-compteur ou du scintillateur doit être fait en fonction du domaine spectral à explorer.

4.4. Chaîne de mesure (fig. 9)

Les impulsions délivrées par le compteur utilisé sont traitées dans une chaîne électronique de mesure composée d'un préamplificateur, d'un conformateur d'impulsions et d'un amplificateur-analyseur. Ce dernier ne délivre de signaux que pour les impulsions dont l'amplitude dépasse un certain seuil ou est comprise dans certaines limites (fenêtre ou canal) : la discrimination d'amplitude est le complément indispensable de la spectrométrie de fluorescence. Elle permet de diminuer le fond continu dû aux rayonnements diffusés et de séparer des radiations d'énergie différente mais spectralement interférentes.

5. Intensité de fluorescence (4, 5, 6, 7, 8)

La relation entre la concentration d'un élément donné et l'intensité de l'une de ses raies caractéristiques est à la base de l'analyse quantitative.

Considérons un échantillon homogène et plan irradié par un faisceau polychromatique. Soit (a) l'élément à déterminer et λ_a la longueur d'onde de la radiation caractéristique choisie pour l'analyse.

L'intensité de fluorescence résultant de l'excitation par les radiations primaires monochromatiques de longueur d'onde λ est égale à :

$$i = \frac{i_o \, \mu_a \, C_a \, q \, Z_a}{P + \frac{\sin \Phi}{\sin \Psi} P'}$$

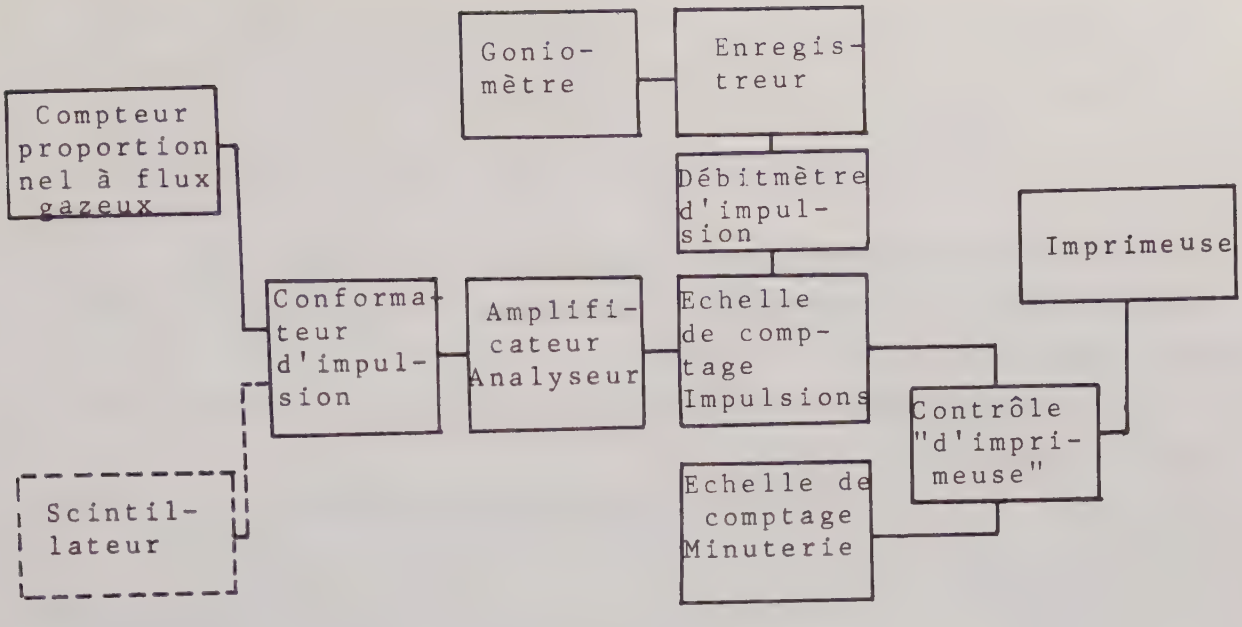


Fig. 9

Chaîne de comptage

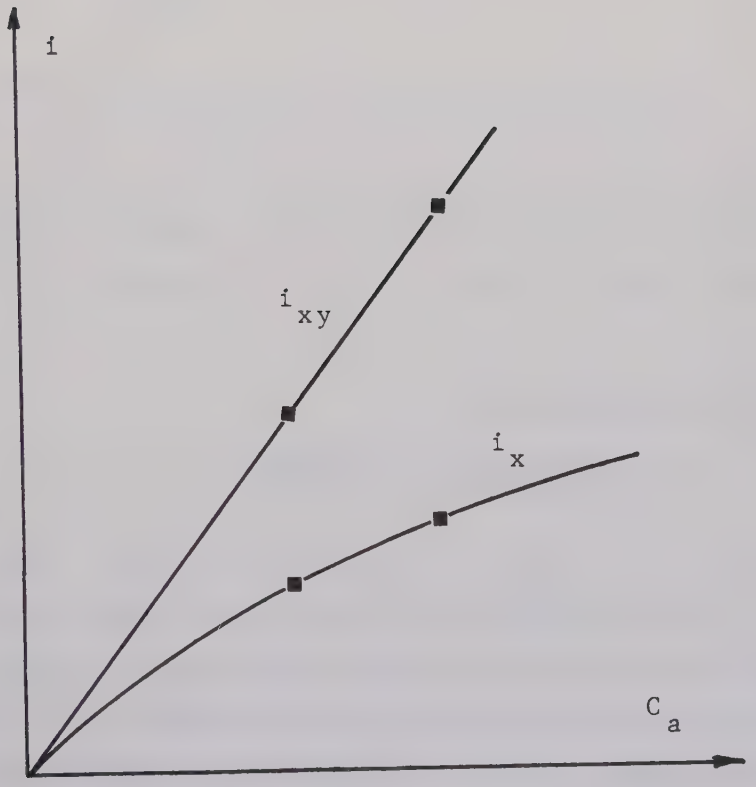


Fig. 10

Intensités de fluorescence mesurée et corrigée

où C_a est la concentration de l'élément (a) analysé

q un facteur géométrique dépendant du spectromètre.

Z_a le facteur de conversion atomique pour la raie d'émission analysée.

Φ l'angle d'incidence du rayonnement primaire

Ψ l'angle d'émergence des rayonnements secondaires soumis à la détection.

μ_a le coefficient massique d'absorption de l'élément (a) pour la longueur d'onde λ .

P et P' les coefficients massiques d'absorption de l'échantillon pour les longueurs d'onde respectives λ et λ_a.

L'intensité totale résulte de l'excitation de l'échantillon par toutes les radiations du rayonnement primaire dont les longueurs d'onde sont inférieures à celle de la discontinuité d'absorption λ_j correspondant à la radiation analysée.

$$I = Q\, Z_a\, C_a \int_{\lambda_o}^{\lambda_j} \frac{i_o(\lambda)\, \mu_a(\lambda)}{P(\lambda) + \frac{\sin \Phi}{\sin \Psi} P'(\lambda)}\, d\lambda$$

L'intensité de fluorescence dépend donc des caractéristiques instrumentales, des conditions expérimentales, de la concentration de l'élément analysé mais aussi des éléments constituant la matrice - la matrice étant tout ce qui dans l'échantillon n'est pas l'élément considéré.

6. Effets interéléments

6.1. Aspect qualitatif

L'influence des éléments de la matrice sur l'intensité se manifeste le plus souvent par l'absorption des rayonnements de fluorescence selon les processus décrits au § 3. Mais dans certains cas, les éléments de la matrice peuvent renforcer par leur fluorescence propre celle de l'élément analysé ; cet effet est dit

d'exaltation. Dans ces conditions, à l'excitation primaire s'ajoute une excitation interne au sein de l'échantillon. En règle générale, les variations des concentrations des constituants de la matrice entraînent des modifications de l'intensité de fluorescence.

Les effets interéléments ou effets de matrice constituent la difficulté majeure de l'analyse par fluorescence X. Ce problème doit être résolu en vue de la détermination précise des concentrations.

6.2. Aspect quantitatif

L'expression de l'intensité pour un rayonnement monochromatique est donnée au paragraphe 5.

Les conditions instrumentales sont telles que $\Phi = \Psi$.

On peut écrire d'autre part :

$$P = M + \mu_a$$
$$P' = M' + \mu'_a$$

où M et M' sont les coefficients massiques d'absorption de la matrice pour les longueurs d'onde respectives λ et λ_a.

μ'_a étant le coefficient massique d'absorption de l'élément (a) pour la longueur d'onde λ_a.

Posons $Q = i_o \mu_a q Z_a$. L'expression de l'intensité prend la forme

$$i = Q \frac{C_a}{M + M' + \mu_a + \mu'_a}$$

où M + M' caractérise l'influence de la matrice sur l'intensité de fluorescence.

6.3. Minimisation des effets interéléments

La méthode la plus simple pour réduire les effets interéléments consiste à diluer l'échantillon. Soit x la concentration de l'échantillon dans la préparation diluée, et 1-x la concentration du diluant. Les coefficients massiques d'absorption sont

alors égaux à

$$P = x\,(M + \mu_a) + (1-x)\,S$$

$$P' = x\,(M' + \mu'_a) + (1-x)\,S'$$

où S et S' sont les coefficients massiques d'absorption du diluant pour les longueurs d'onde respectives λ et λ_a .

Dans ces conditions, la relation donnant l'intensité est :

$$i = Q\,\frac{xC_a}{x(M + M' + \mu_a + \mu'_a) + (1-x)(S + S')}$$

Pour une dilution appropriée, les effets interéléments peuvent être rendus négligeables. On obtient ce résultat de deux façons différentes, soit en diluant suffisamment ($x \longrightarrow o$) soit en choisissant un diluant contenant un alourdissant ($S + S' >> M + M' + \mu_a + \mu'_a$)

Toutefois la dilution ne doit pas entraîner des valeurs exagérément faibles de xC_a . De même l'adjonction d'éléments lourds ne doit pas se manifester par une absorption trop importante du rayonnement de fluorescence.

7. Méthode de la double concentration (9, 10, 11)

La méthode de la double concentration a été développée par TERTIAN. Elle permet d'accroître les possibilités offertes par la technique simple de la dilution.

Les préparations à analyser sont des solutions liquides ou solides homogènes obtenues à partir de l'échantillon dilué dans un solvant ou un fondant approprié.

7.1. Calcul de l'intensité corrigée.

L'intensité de fluorescence pour une concentration x de l'échantillon dans la préparation est égale à :

$$i_x = Q \frac{x\, C_a}{x(E+E') + (1-x)\,(S+S')}$$

où $E = M + A$, $E' = M' + A'$ sont les coefficients massiques d'absorption de l'échantillon pour les longueurs d'onde respectives λ et λ_a.

De même l'intensité de fluorescence, pour une concentration y de l'échantillon dans la préparation est égale à

$$i_y = Q \frac{y\, C_a}{y\,(E+E') + (1-y)\,(S+S')}$$

En combinant les deux expressions donnant l'intensité pour des concentrations x et y de l'échantillon, on obtient :

$$i_{xy} = \frac{i_x \cdot i_y}{i_x - i_y} \cdot \frac{x - y}{y} = Q \frac{x\, C_a}{S+S'}$$

$$i_{xy} = KC_a$$

i_{xy} est l'intensité corrigée de fluorescence de l'élément (a). Elle est directement proportionnelle à C_a

La similitude des expressions donnant l'intensité simple et l'intensité corrigée permet d'interpréter cette dernière comme l'intensité de fluorescence de l'élément (a) dans un milieu théorique dont les coefficients d'absorption sont constants et égaux à ceux du diluant pur. Dans ce milieu idéal la courbe $i_{xy} = f(Ca)$ est par définition linéaire (fig.10)

7.2. Discussion

Les calculs aboutissant à l'expression de l'intensité corrigée, ont été développés avec l'hypothèse d'un rayonnement primaire monochromatique. Les conditions expérimentales imposent cependant de l'étendre à un rayonnement polychromatique.

Dans ces conditions l'expression de l'intensité corrigée est égale à

$$J_{xy} = \int_{\lambda_o}^{\lambda_j} i_{xy}\, d\lambda$$

$$J_{xy} = \frac{x - y}{y} \int_{\lambda_o}^{\lambda_j} \frac{i_x\, i_y}{i_x - i_y}\, d\lambda$$

On ne peut en fait, déduire des résultats expérimentaux qu'une intensité"pseudo-corrigée" égale à :

$$I_{xy} = \frac{\int_{\lambda_o}^{\lambda_j} i_x d\lambda \cdot \int_{\lambda_o}^{\lambda_j} i_y d\lambda}{\int_{\lambda_o}^{\lambda_j} i_x d\lambda - \int_{\lambda_o}^{\lambda_j} i_y d\lambda}$$

L'erreur absolue est donc égale à

$$\varepsilon = J_{xy} - I_{xy}$$

Dans le cas de l'analyse courante, l'erreur relative n'est pas supérieure à 0,50 % (11). Elle est, en outre diminuée de façon appréciable lorsque l'intensité des radiations caractéristiques de l'anticathode du tube à rayons X est importante et que leurs longueurs d'onde sont quelque peu inférieures à la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de l'élément analysé.

7.3. Mise en oeuvre

Deux solutions à deux concentrations différentes de l'échantillon suffisent à l'analyse complète des éléments. Toutefois la précision du calcul impose de choisir des concen-

trations x et y telles que la différence $i_x - i_y$ soit suffisamment grande et du même ordre de grandeur que i_y.

Entre autres, il est nécessaire de réaliser la mise en oeuvre des solutions selon des processus systématiques.

7.4. Conclusion

La méthode est quasiment générale et peut être appliquée à toutes sortes de composés susceptibles de passer en solution liquide ou solide. Elle est toutefois mal adaptée à l'analyse des constituants mineurs étant données les erreurs consécutives à la double mesure. Par contre, elle est parfaitement appropriée à la détermination des fortes concentrations.

CHAPITRE 2

ANALYSE DU PHOSPHORE DANS LES MATRICES CALCIQUES

1. Généralités

L'analyse par fluorescence X du phosphore dans les matrices calciques, est reconnue pour être délicate. L'expérimentateur est confronté à une difficulté particulière consécutive à un recouvrement spectral perturbateur lorsque sont utilisés les cristaux analyseurs usuels de pentaerythritol (PE) ou d'éthylène diamine ditartrate (EDDT). Les réflexions harmoniques d'ordre 2 de Ca $K_{\beta_{1,3}}$ (λ = 3,089 Å) et de Ca K_{β_5} (λ = 3,074 Å) interfèrent en effet avec la raie d'analyse $PK_{\alpha_{1,2}}$ d'ordre 1 (λ = 6,158 Å). Cette interférence n'est pas résolue complètement par la discrimination d'amplitude dans le cas de fortes concentrations en calcium.

D'intéressants résultats peuvent cependant être obtenus en opérant une correction mathématique du recouvrement spectral (12, 13). Dans ce but on mesure en position de détection de PK_α l'intensité résiduelle due à Ca2Kβ ; pour cela on utilise un échantillon exempt de phosphore et de concentration en calcium connue. La détermination du phosphore sur des échantillons contenant les deux éléments peut être alors effectuée à l'aide d'une relation du type

$$Ip = I - i' C_{Ca}$$

où Ip est l'intensité de fluorescence du phosphore.

I est l'intensité du pic mesurée en position de détection du phosphore

i' l'intensité résiduelle due à 1 % de calcium.

C_{Ca} la concentration en calcium de l'échantillon analysé.

Pour notre part nous avons testé la détermination du phosphore selon trois méthodes qui font appel respectivement :

à l'extinction des réflexions harmoniques d'ordre 2
à l'excitation sélective du phosphore
à la détection sélective du phosphore

2. Extinction des réflexions harmoniques d'ordre 2 de Ca K_β (14-17)

L'extinction des réflexions harmoniques d'ordre 2 résulte de certaines propriétés particulières des cristaux, liées à l'arrangement des atomes dans la cellule unité.

2.1. Facteur de forme et facteur de structure

La diffraction des rayons X par un cristal dépend du numéro atomique des atomes qui le composent.

On définit le facteur de forme atomique f_o comme le rapport de l'amplitude de l'onde diffusée par l'atome à celle diffusée par l'électron. Si l'atome était ponctuel la valeur de f_o se confondrait avec celle du numéro atomique Z. Ce n'est évidemment pas le cas. On montre alors que f_o est une fonction de sin (θ/λ) :

$$f_o = \int_o^\infty \frac{U(r) \sin (4\pi r \sin (\theta/\lambda))}{4\pi r \sin (\theta/\lambda)} \, dr$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente,
θ l'angle d'incidence
$U(r)$ la densité électronique entre les sphères de rayon r et r + dr.

L'intensité diffractée par le cristal est proportionnelle au carré du facteur de forme soit à f_o^2 , si la cellule unité contient un seul atome. Dans le cas contraire , il est nécessaire de prendre en compte les différences de phases entre les ondes diffusées par les différents atomes. On obtient alors l'expression du facteur de structure du cristal :

$$F_o = \sum_j f_o \, e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

où j désigne les atomes contenus dans la cellule unité.

x,y,z sont les coordonnées des atomes dans la cellule unité.

h,k,l les indices de Miller des plans sur lesquels la réflexion se produit.

Certains ensembles de valeurs h,k,l et x,y,z conduisent à une expression nulle du facteur de structure. Dans ces cas, l'intensité diffractée est nulle. Par exemple, le cristal de germanium offre cette possibilité pour les plans h h h avec h = 2n.

2.2. Cristal de germanium

Le germanium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de type diamant (groupe d'espace Fd3m).

Les coordonnées des atomes dans la cellule unité (18) sont :

$$0\,0\,0 \;;\; 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2} \;;\; \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2} \;;\; \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0$$

$$\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4} \;;\; \tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4} \;;\; \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4} \;;\; \tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}$$

Le facteur de structure est alors égal à

$$F_o = f_o^{Ge} \underbrace{\left(1+e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)}_{A} \underbrace{\left(1+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(k+l)}+e^{i\pi(l+h)}\right)}_{B}$$

A = 0 pour h+k+l = 4n + 2

A ≠ 0 dans les autres cas

B ≠ 0 pour h+k+l = 2n ou

h+k+l = 2n + 1

B = 0 dans les autres cas

En conséquence le facteur de structure est différent de zéro pour :

$$h + k + l = 2n + 1$$

ou

$$h + k + l = 4n$$

Les rayonnements diffractés ne sont donc observés que sur les plans dont les indices respectent l'une de ces deux conditions. Les réflexions correspondant à h+k+1 = 4n + 2 sont donc éteintes. Dès lors l'intensité du rayonnement diffracté au premier ordre par les plans (222) est nulle. Par suite l'intensité du rayonnement diffracté au deuxième ordre par les plans (111) est nulle.

La distance interréticulaire des plans (111) du germanium est égale à 3,266 Å. Le cristal peut être aussi employé à l'analyse des éléments lourds et des éléments légers jusqu'au phosphore inclus. Son pouvoir réflecteur est comparable à celui du pentaérythritol pour les longueurs d'onde des radiations K_α des éléments phosphore à vanadium. Il est supérieur à celui de l'éthylène diamine ditartrate qui est égalemnt utilisé à l'analyse des éléments légers. En outre, il présente sur ces derniers l'indéniable avantage d'être pratiquement insensible aux variations de température. En effet la variation de la distance interréticulaire avec la température entraîne un déplacement angulaire des radiations diffractées. La figure 11 traduit pour ces trois cristaux, la corrélation entre l'angle de Bragg et le déplacement angulaire par degré centigrade (19).

3. Excitation sélective du phosphore

3.1. Principe

L'énergie de la radiation P_{K_α} (2,013 KeV) est nettement plus faible que celle de la radiation $Ca2K_\beta$ (4,02 KeV). Nous avons donc exploré la solution qui consiste à exciter sélectivement P_{K_α} . Cette solution implique une source primaire excitatrice, d'énergie inférieure à celle de la discontinuité d'absorption K du calcium (4,038 KeV). La possibilité correspondante est aujourd'hui offerte par l'emploi des tubes à gaz à cathode froide.

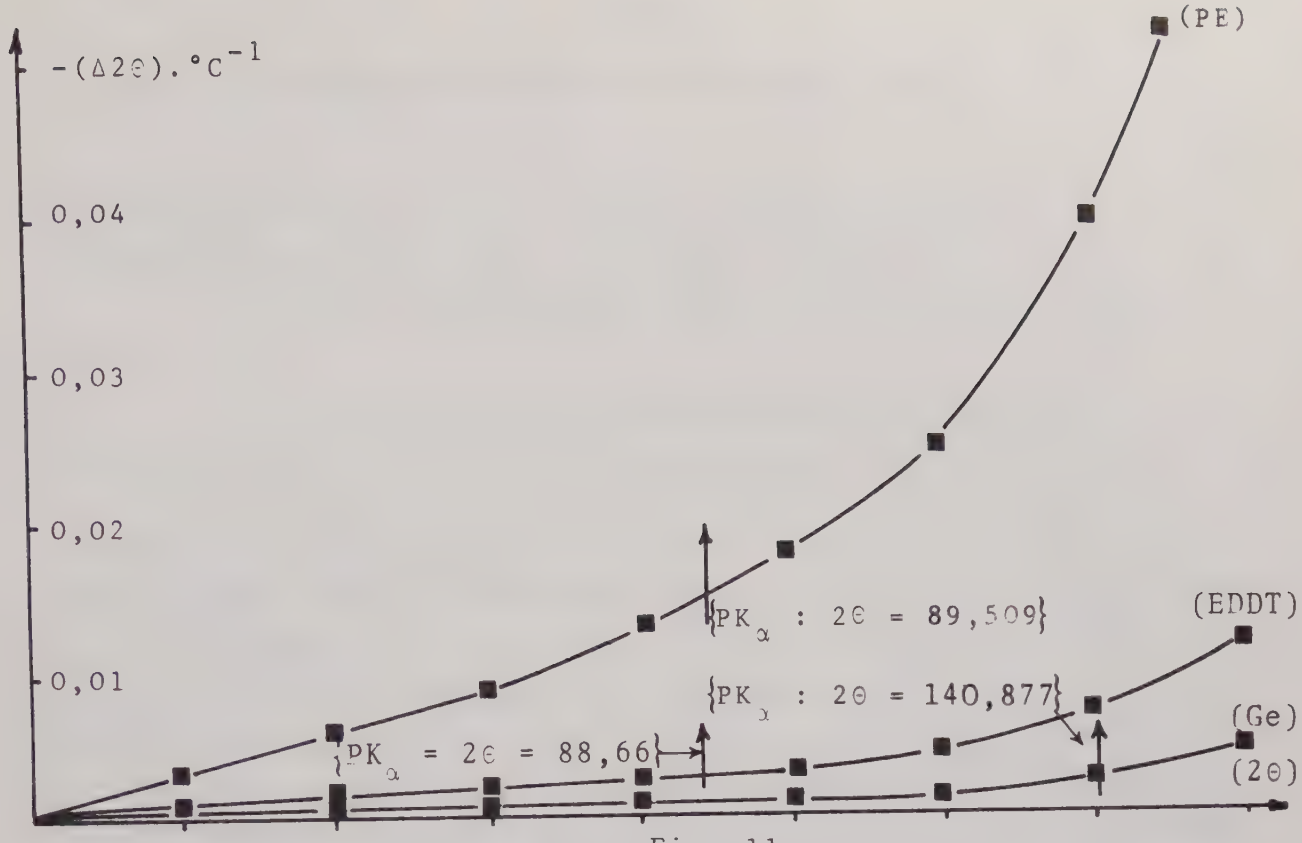


Fig. 11

Influence de la température sur la position angulaire des raies.

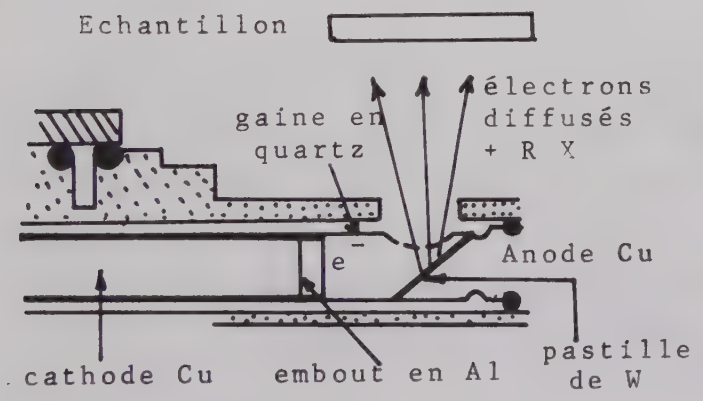


Fig. 12

Tube à électrons rétrodiffusés

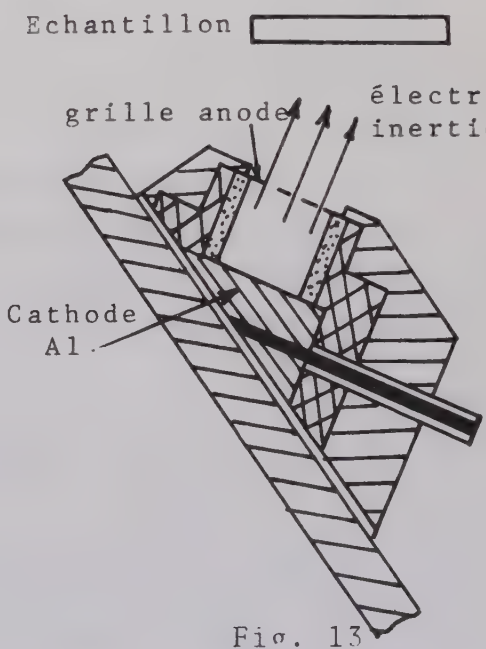


Fig. 13

Tube à électrons inertiel directs.

3.2. Le tube sans fenêtre à "électrons rétrodiffusés" (20, 21, 22)

Le tube sans fenêtre à "électrons rétrodiffusés" (fig. 12) mis au point par LARRIBAU, GRUBIS et SAHORES est une extension originale des travaux de TOFT et WYCKOFF (23, 24, 25, 26)

3.2.1. Fonctionnement

Le principe de fonctionnement du tube à "électrons rétrodiffusés" ou tube "mixte" est le suivant. Une différence de potentiel de quelques kilovolts (2 à 3 kV par exemple) est appliquée entre une cathode d'aluminium et une anode de tungstène dans une atmosphère résiduelle de l'ordre de 5.10^{-2} torr. Les quelques ions présents (dus aux cosmiques par exemple) sont accélérés provoquant à leur tour l'ionisation des molécules résiduelles. Il s'établit un mouvement d'électrons vers l'anode et d'ions positifs lourds vers la cathode.

L'amplification électronique par multiplication gazeuse varie avec la pression du gaz : pour une tension donnée, le tube ne fonctionne que dans un domaine de pression bien déterminée. En effet, à pression élevée, les électrons ne peuvent entre deux chocs acquérir l'énergie nécessaire à l'ionisation des molécules et à pression faible, la probabilité de choc entre électrons, ions et molécules est faible : l'atmosphère du tube cesse de jouer son rôle d'amplificateur d'électrons.

Il est donc nécessaire d'associer au tube un système stabilisateur de pression. On utilise à cet effet un capillaire injecteur d'air relié à une micro-fuite automatique, celle-ci étant asservie électroniquement au débit du tube.

3.2.2. Spectre d'énergie du tube.

Les électrons arrivant sur l'anode initient différents processus :

les uns subissent une rétrodiffusion élastique ou inélastique sur les premières couches atomiques.

d'autres participent à la conduction

d'autres encore, provoquent l'ionisation des atomes de tungstène et par suite entraînent l'éjection d'électrons secondaires vrais, d'électrons Auger et l'émission des radiations X caractéristiques ($W_{M\alpha}$ par exemple).

d'autres enfin donnent naissance à un rayonnement X polychromatique du type Bremsstrahlung.

Au total les électrons diffusés ou créés participent avec les photons X émis à l'excitation de l'échantillon.

3.2.3 Discussion

Les électrons jouent le rôle prépondérant en ce qui concerne le rendement de l'excitation. L'absence de fenêtre du tube permet l'irradiation de l'échantillon par l'intégrité du flux secondaire.

La conduction des charges électroniques qui s'accumulent à la surface de l'échantillon est assurée par les molécules ionisées de l'atmosphère résiduelle. Il est donc superflu de rendre l'échantillon conducteur par un mélange approprié.

La pénétration moyenne des électrons est très inférieure à celle des rayons X. Par conséquent les rayonnements caractéristiques ne sont engendrés qu'au voisinage de la surface de l'échantillon. De ce fait, les effets interéléments pour ce type d'excitation se trouvent considérablement diminués. Ceci constitue un avantage important en vue de l'analyse quantitative.

Toutefois certains échantillons bruts soumis au flux électronique intense peuvent s'échauffer, dégazer, ou se détériorer. D'autre part les échantillons liquides ne peuvent pas être analysés avec ce système d'irradiation.

3.3. Le tube à "électrons inertiels directs" (27, 28)

Le tube à "électrons inertiels directs" (fig. 13) est une version améliorée de la source d'excitation précédemment décrite.

La cathode en aluminium est portée à un potentiel négatif de quelques kilovolts ; elle fait face à une grille métallique (anode) reliée à la masse. Les phénomènes de décharge et d'amplification sont ceux décrits au paragraphe 3.2.1. La plupart des électrons accélérés sous la différence de potentiel traversent la grille et par inertie viennent frapper l'échantillon.

Contrairement au tube à "électrons rétrodiffusés" le tube à "électrons inertiels" possède un excellent rendement et l'énergie du flux électronique est relativement bien déterminée.

4. Détection sélective du phosphore

Les techniques de spectrométrie non dispersive se sont d'abord développées dans le domaine de la physique nucléaire. Depuis l'apparition sur le marché de cristaux semi-conducteurs au silicium compensé au lithium, Si(Li), hautement performants, leur champ d'application s'est étendu au domaine des rayons X (29, 30).

A l'aide de ces méthodes de détection, l'analyse du phosphore dans les matrices calciques ne pose pas de problèmes particuliers.

4.1. Les détecteurs semi-conducteurs Si(Li) (31, 32, 33)

4.1.1. Rappels

Dans un solide, les niveaux électroniques externes sont dégénérés d'où la notion de bande d'énergie. Celle qui contient les électrons de valence est la bande de valence. La première bande d'énergie permise immédiatement supérieure est la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs une bande interdite se situe entre les deux.

Lors d'une excitation donnée, un électron de valence peut être transporté dans la bande de conduction. Il lui correspond dans la bande de valence, un site vacant appelé trou "positif".

La conduction électrique résulte du déplacement des électrons dans la bande de conduction et du déplacement des trous dans la bande de valence.

4.1.2. Détection des rayons X.

L'absorption des photons X est caractérisée par la formation de paires électron-trou dans les semi-conducteurs ; le nombre de porteurs de charges créés est proportionnel à l'énergie du photon absorbé. Le cristal étant placé entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel élevée, les électrons se déplacent vers l'anode et les trous vers la cathode. Les impulsions électriques correspondantes sont proportionnelles à l'énergie des photons incidents.

4.1.3. Structure du détecteur Si(Li)

Les détecteurs au silicium pur manifestent un bruit de fond important dû aux électrons et aux trous injectés aux électrodes. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser les détecteurs à diode. La diode est constituée d'une zone intrinsèque entourée par deux zones dopées, l'une par des atomes donneurs d'électrons, l'autre par des atomes accepteurs d'électrons. La région intrinsèque qui est la zone sensible à la détection est obtenue en faisant diffuser du lithium dans un barreau de silicium purifié mais encore contaminé par des impuretés de type accepteur d'électrons (phosphore, bore etc ...)

4.1.4. L'ensemble de détection (fig. 14)

Le détecteur est monté dans un cryostat. Ce système permet de minimiser le bruit électrique dû à l'excitation thermique des porteurs de charge dans le matériau et de stabiliser le lithium qui à tendance à diffuser sous l'effet de la température.

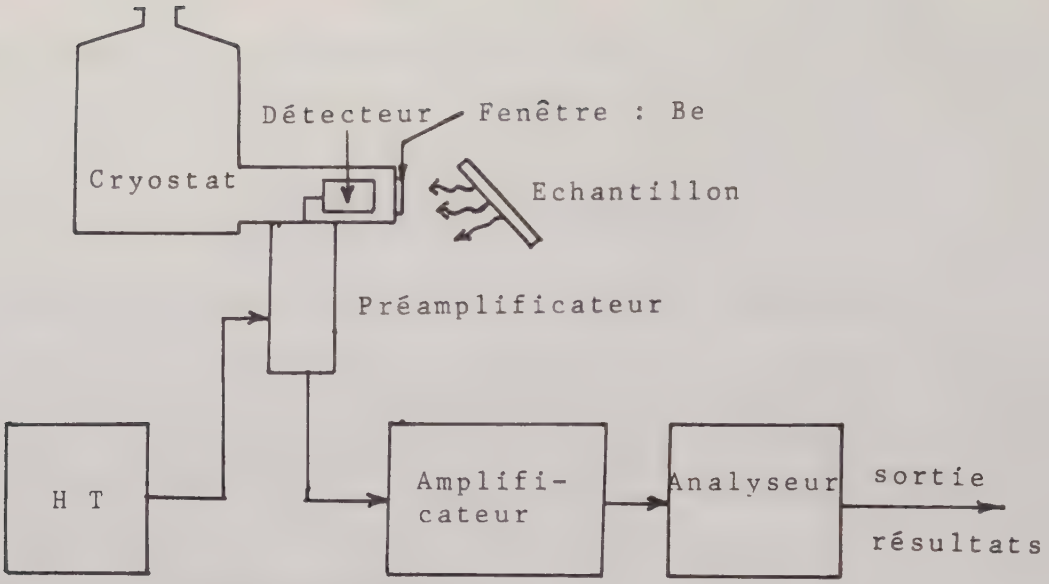


Fig. 14

Schéma d'un spectromètre non dispersif

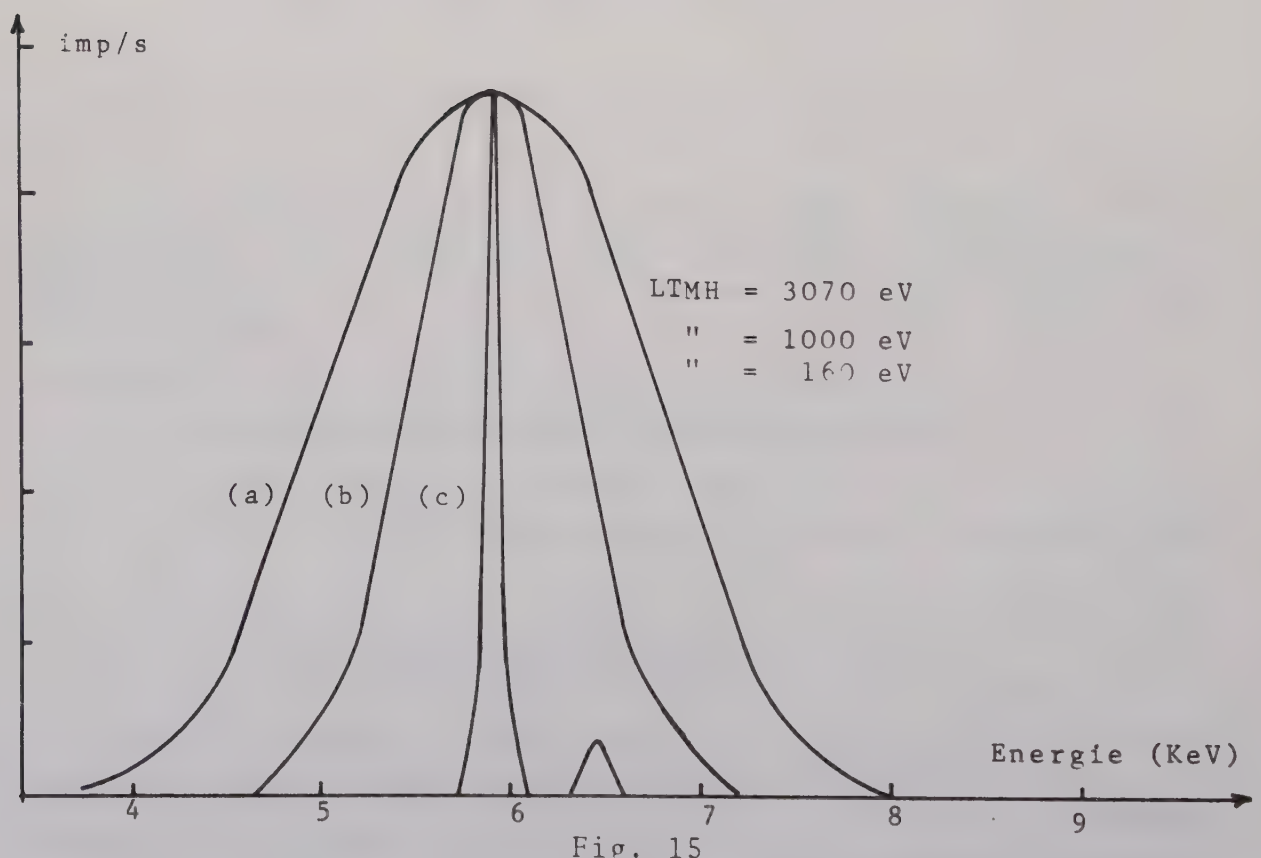


Fig. 15

Résolution des différents compteurs

a) compteur à scintillations
b) compteur proportionnel à flux gazeux
c) détecteur semi-conducteur Si(Li)

L'ensemble de détection comporte en outre un préamplificateur dont l'étage d'entrée est également refroidi dans le cryostat et un amplificateur conformateur d'impulsion.

4.2. Caractéristiques du détecteur semi-conducteur

La résolution théorique du détecteur est de quelques dizaines d'électrons-volts dans le domaine des énergies que nous explorons. L'élargissement provoqué par le bruit d'origine électrique provient pour l'essentiel de l'étage d'entrée du préamplificateur. D'autres phénomènes tendent à détériorer la résolution (microphonie due au cryostat et à son environnement, lumière ou rayonnements parasites atteignant le détecteur, taux de comptages élevés).

La résolution expérimentale du détecteur Si(Li) est égale à 150 eV environ. Les progrès accomplis en spectrométrie non dispersive par rapport aux détecteurs conventionnels sont considérables (fig. 15). Il convient de noter cependant que la résolution spectrale finale est encore à l'avantage des systèmes dispersifs.

L'efficacité est fonction du numéro atomique de l'élément analysé et de l'épaisseur de la zone sensible du détecteur. Pour les faibles énergies l'efficacité est limitée par la fenêtre d'entrée du détecteur (film d'or) et par celle du cryostat (10 μ de beryllium).

Remarques : La limitation essentielle de ce type de détecteurs réside en ce qu'il n'existe pas d'autoamplification. Cependant l'adjonction d'un amplificateur à haut gain permet des taux de comptage de 10^4 impulsions par seconde sans une détérioration trop importante de la résolution.

CHAPITRE 3

LE PHOSPHORE DANS LES SULFATES DE CALCIUM DE SYNTHESE

1. Introduction :

Les sulfates de calcium de synthèse sont des sous-produits de la fabrication de l'acide phosphorique. Ils contiennent systématiquement du phosphore à l'état d'impuretés (H_3PO_4 et $Ca_3(PO_4)_2$ résiduels, HPO_4^{2-} incorporé au réseau du sulfate). Le phosphore est analysé usuellement à l'aide des techniques conventionnelles longues et fastidieuses de la chimie (34, 35). C'est la raison pour laquelle, il s'avère intéressant de tester les capacités de la spectrométrie X dans ce domaine.

2. Mise en oeuvre des échantillons

2.1. Problèmes posés par les échantillons

Les sulfates de calcium de synthèse sont des produits pulvérulents. L'analyse directe de ce type d'échantillons peut être fortement perturbée par des effets de matrice particuliers intragranulaires dont on distingue deux types : les effets granulométriques et les effets minéralogiques (36, 37).

Les effets granulométriques sont liés à la distribution, la taille, la forme et la compacité des grains individuels. La taille des grains varie dans un même échantillon et à fortiori d'un échantillon à un autre. La concentration de l'élément analysé, de plus, peut être différente dans des grains de même taille.

Pour des échantillons de composition identique, mais de granulométrie différente, les intensités de fluorescence sont quasiment indépendantes de la taille des grains lorsque celle-ci

est suffisamment faible ou suffisamment forte. Entre ces deux domaines où les intensités quoique constantes n'ont pas les mêmes valeurs, il existe une zone de granulométrie à l'intérieur de laquelle, les intensités varient fortement.

Les effets minéralogiques sont liés à la nature du composé chimique où est engagé l'élément analysé . L'interprétation peut être faite en corrélant les intensités de fluorescence avec la distance moyenne séparant les atomes émetteurs dans les différents composés.

2.2. Techniques de préparation

L'analyse quantitative nécessite l'élimination ou tout au moins la minimisation des effets attribuables à l'hétérogénéité. Ce résultat peut être atteint grâce à un pastillage adéquat d'échantillons de granulométrie contrôlée (37, 38). Cependant , la méthode la plus rationnelle consiste à réaliser un milieu homogène par dispersion solide de l'échantillon à l'aide d'un fondant approprié. Cette opération nécessite une technique de fusion et de coulée bien adaptée (39 - 46).

La fusion est réalisée dans un creuset chimiquement inerte et résistant bien aux cycles thermiques sévères auxquels il est soumis ; l'utilisation du creuset de platine est recommandée.

La température de fusion est déterminée de façon à obtenir une bonne attaque chimique des échantillons et une bonne fluidité du mélange. La fusion à température élevée présente cependant certains inconvénients. Il se produit en général une perte au feu des composés volatils (H_2O, CO_2 ...) et une correction doit être faite en conséquence.

La coulée est une opération délicate car les tensions qui apparaissent dans le solide vitrifié au cours du refroidissement peuvent provoquer le bris de la perle. Plusieurs techniques ont été proposées en vue de limiter les contraintes : coulée sur plaque métallique chauffée (39) sur disque de graphite chauffé (40) sur cylindre de silice (41) etc....

Il est aujourd'hui possible d'employer des coupelles en alliage spécial d'or, platine et rhodium (O.P.R. 3). La grande résistance chimique et thermique de cet alliage permet la fabrication de perles vitrifiées dans des conditions extrêmement favorables. En particulier le rendement de la méthode est excellent, la proportion des perles brisées est négligeable, d'autre part, les états de surface obtenus sont tout à fait reproductibles.

2.3. Cas des sulfates de calcium de synthèse.

Tous les échantillons pulvérulents sont au préalable, broyés au mortier d'agathe, tamisés à 100 µ et séchés à l'étuve à 120°C. Une série de pastilles et une série de perles sont préparées à partir des produits ainsi obtenus.

2.3.1. Les Pastilles

Les poudres sont comprimées sous 1600 bars à l'aide d'une presse automatique HERZOG. Les pastilles obtenues ont un diamètre de 40 millimètres et une épaisseur de 2 à 3 millimètres.

2.3.2. Les Perles

Les poudres sont d'abord calcinées à 1100°C pendant dix minutes afin de déterminer la perte au feu. L'addition d'un fondant est ensuite réalisée. Ce fondant et le taux de dilution sont choisis en fonction de la nature des échantillons et des conditions de l'analyse. Dans le cas présent, 4 parties de tétraborate de lithium anhydre sont mélangées à une partie d'échantillon, ce qui permet d'obtenir une fusion correcte du mélange et des intensités de fluorescence suffisantes.

Afin de faciliter l'attaque chimique et de garantir une meilleure homogénéité des perles, le borax et l'échantillon sont, dans un premier stade, intimement mélangés. Ils sont ensuite fondus dans un creuset de platine à la température de 1100°C (four ERSCEM).La durée de la fusion est de 30 minutes

La coulée est effectuée dans une coupelle d'O.P,R. 3 préalablement portée au rouge sur la flamme d'un bec Mecker pendant 3 ou 4 minutes. Quelques 2 ou 3 minutes après, la perle n'adhérant plus à la coupelle est prête pour l'analyse.

Les perles obtenues ont un diamètre de 30 millimètres, leur épaisseur varie avec la quantité du mélange fondu versé dans la coupelle. Elles possèdent deux caractéristiques intéressantes : elles ne sont pas hygroscopiques et manifestent une grande solidité ; la première propriété est liée à la nature du fondant, la deuxième à ce que les tensions dans la perle sont homogènes.

Remarque :

Le mélange restant dans le creuset de platine après la coulée manifeste une grande inertie chimique. Une solution d'acide chlorhydrique à 30 % portée à ébullition permet le nettoyage du creuset en 20 minutes environ.

3. Dispersion sélective des radiations K_α du phosphore

3.1. Choix des tubes à rayons X et des conditions d'excitation

L'excitation efficace du phosphore peut être obtenue à l'aide d'un tube dont l'anticathode est constituée soit d'un élément léger, soit d'un élément lourd dont les radiations caractéristiques respectivement K et L sont bien placées par rapport à la discontinuité d'absorption correspondant à la radiation analysée. Les tubes scellés répondant à ce critère sont les tubes à anticathode de chrome (Z = 24) et d'argent (Z = 47). L'excitation est également le résultat de l'absorption des radiations de longueurs d'onde appropriées du spectre de freinage. L'allure de ce spectre varie en fonction des conditions expérimentales (intensité anodique débitée, tension d'accélération) et des paramètres instrumentaux (épaisseur de la fenêtre des tubes en particulier). C'est pourquoi

les conditions optimales d'excitation doivent être déterminées expérimentalement.

3.1.1. Rendement d'excitation

L'examen des figures 16 et 17 permet de constater que le rendement d'excitation (exprimé en impulsions par seconde et par watt) augmente avec la tension jusqu'à une valeur maximale de 24 kV pour le tube à anticathode d'argent et de 50 kV environ pour le tube à anticathode de chrome. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par ROMAND dans le cas de l'excitation de la radiation K_α du soufre (47, 48) dans des matrices légères hydrocarbonées.

Les figures 16 et 17 sont obtenues en utilisant une perle contenant 0,246 % de P_2O_5.

3.1.2. Rapport pic/fond

Les variations du rapport pic/fond en fonction de la puissance appliquée au tube à rayons X sont représentées figures 18 et 19. Pour une intensité donnée, le rapport pic/fond décroît lorsque la tension croît. Pour une tension donnée, il reste sensiblement constant lorsque l'intensité varie.

3.1.3. Intensité nette de fluorescence

Les figures 20 et 21 représentent pour des tensions différentes, l'intensité nette de la raie de fluorescence PK_α en fonction de la puissance appliquée. Pour une valeur déterminée de celle-ci, la vitesse de comptage croît avec la tension lorsque l'excitation est réalisée avec le tube à anticathode de chrome ; au contraire, la vitesse de comptage décroît avec la tension, lorsque l'excitation est réalisée avec le tube à anticathode d'argent.

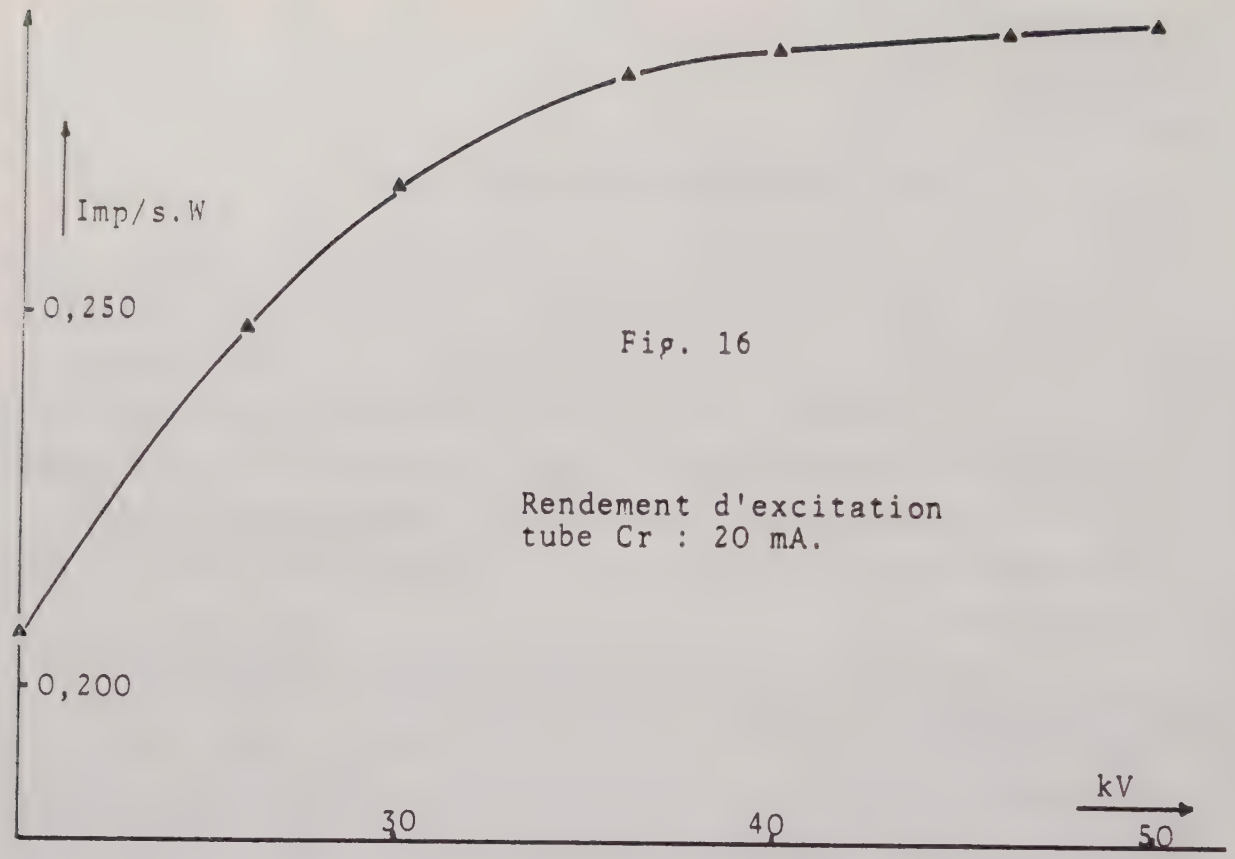


Fig. 16

Rendement d'excitation
tube Cr : 20 mA.

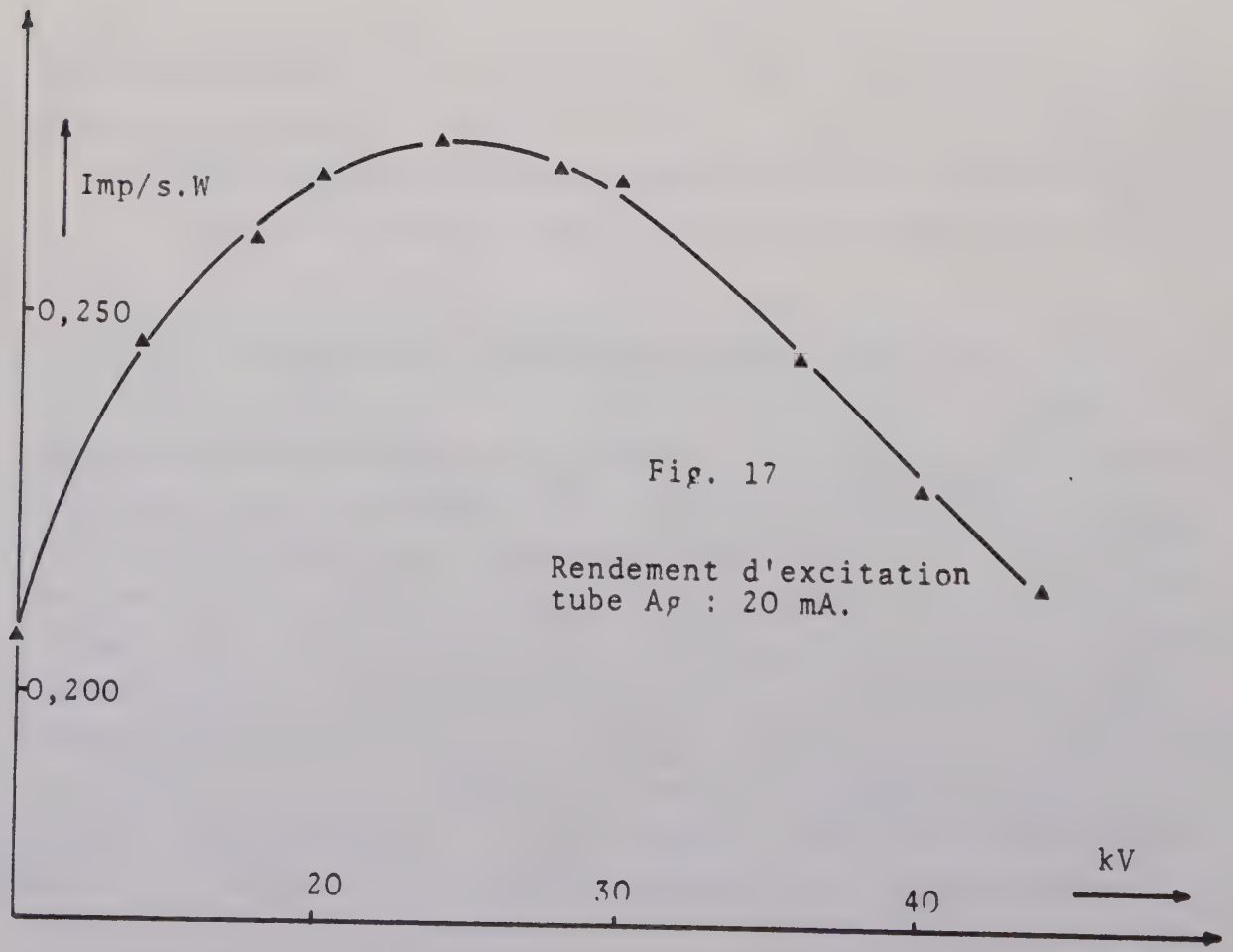


Fig. 17

Rendement d'excitation
tube Ag : 20 mA.

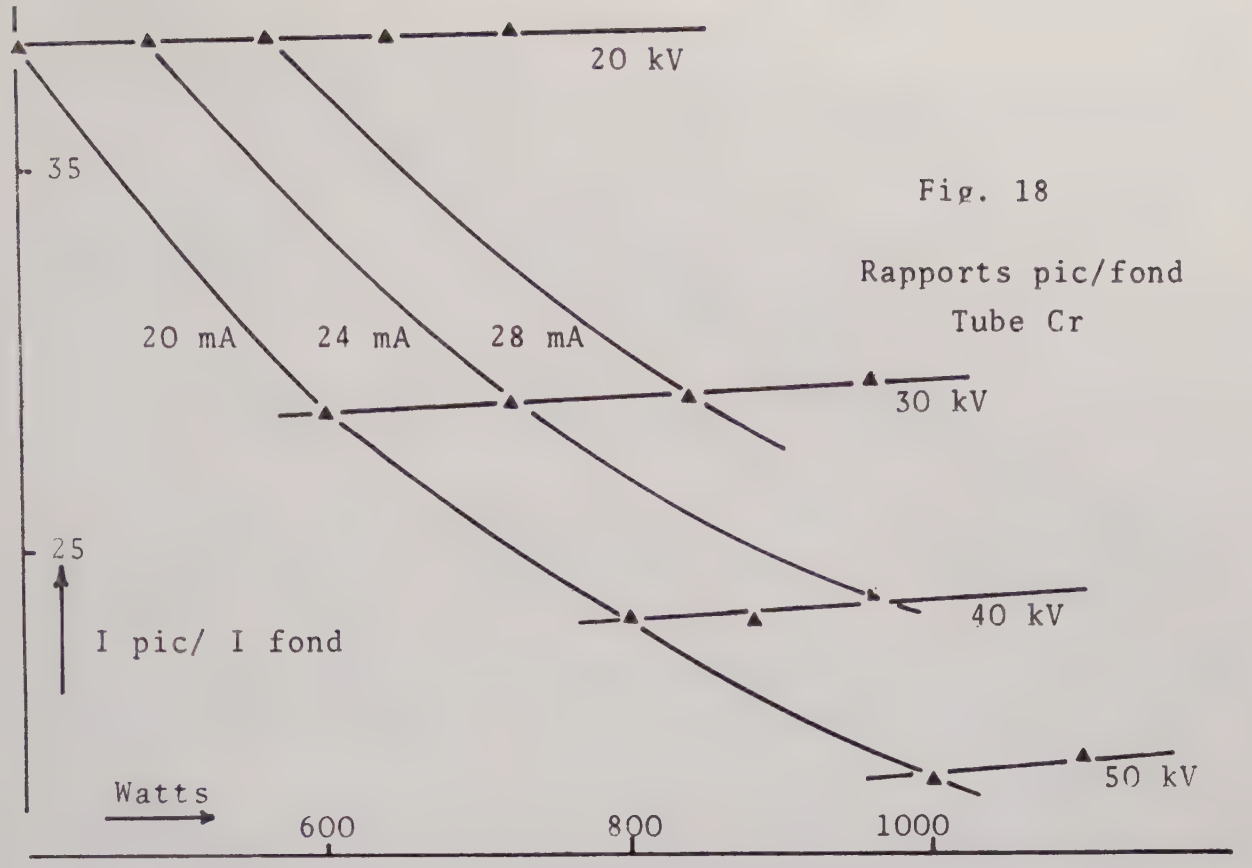


Fig. 18

Rapports pic/fond
Tube Cr

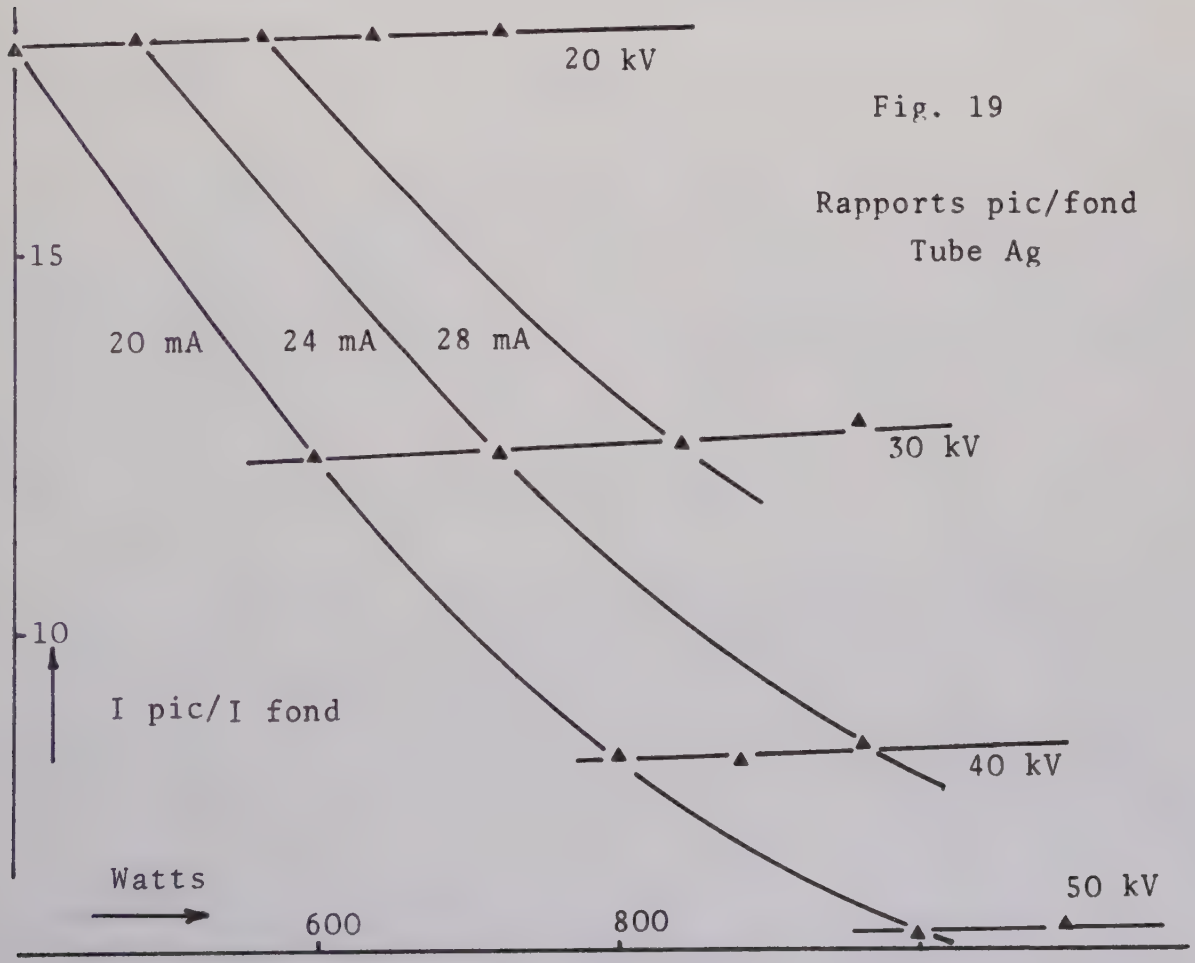
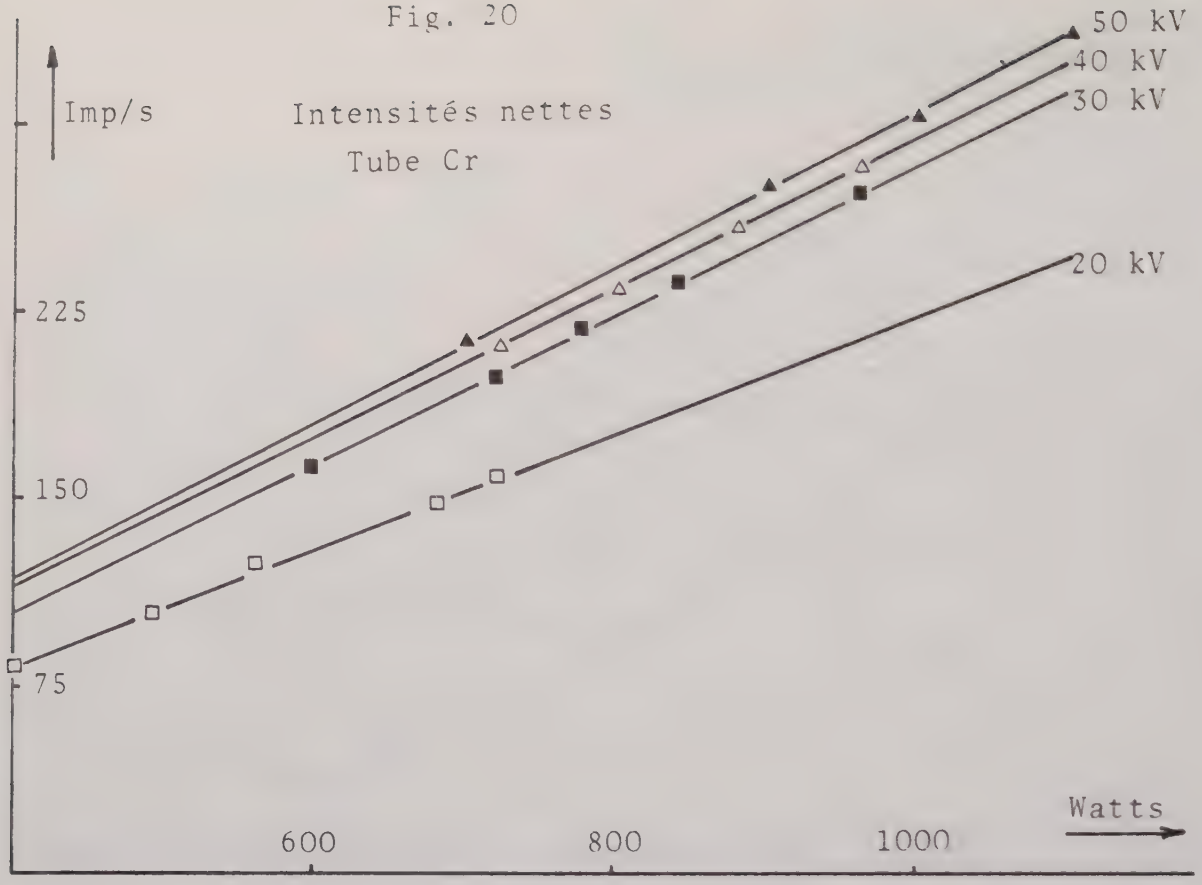


Fig. 19

Rapports pic/fond
Tube Ag

Fig. 20



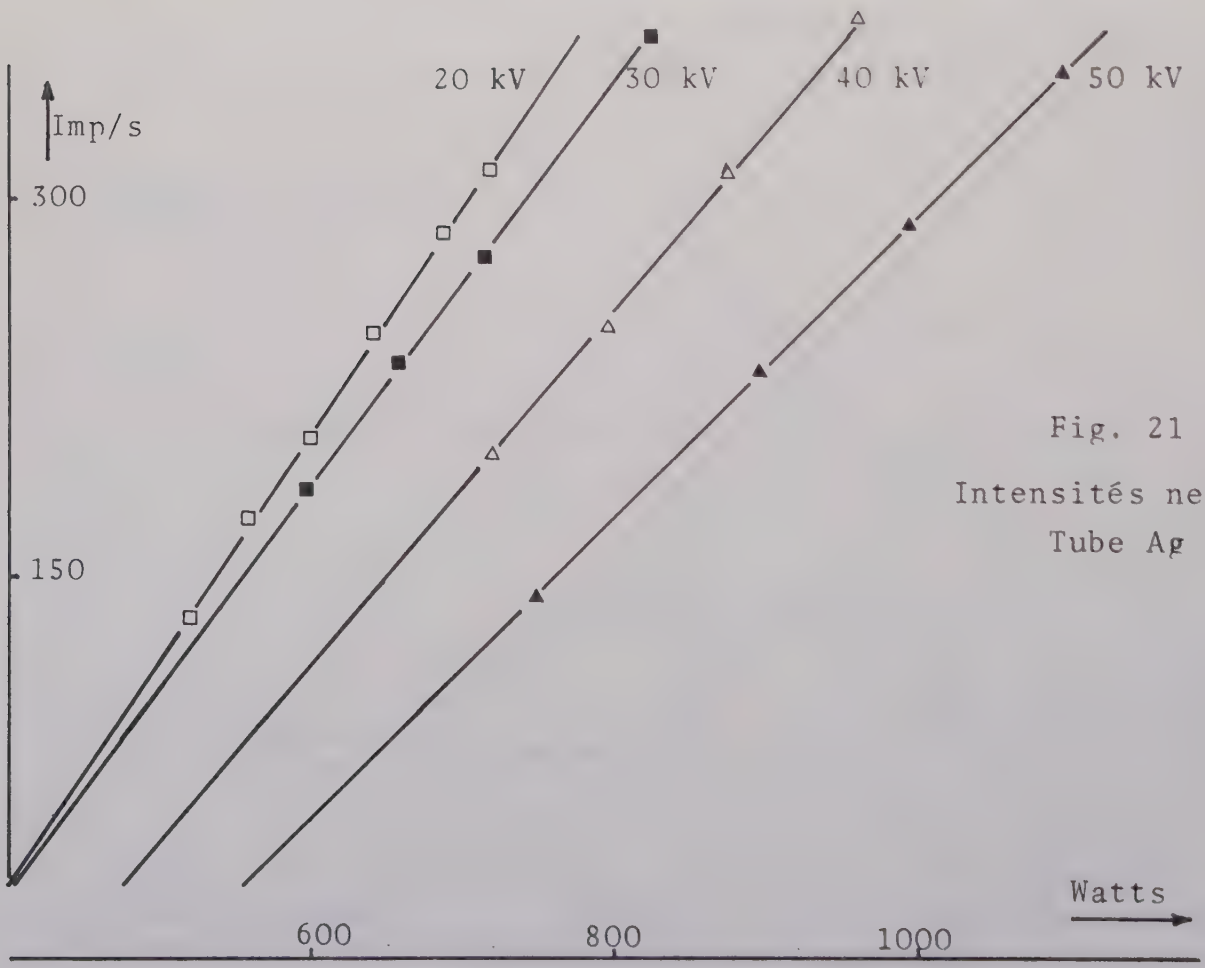


Fig. 21

Intensités nettes
Tube Ag

3.1.4. Choix des conditions d'excitation

Les conditions d'excitation ont été déterminées en tenant compte de la tension optimale d'excitation des tubes pour le phosphore, des valeurs approximatives des rapports pic/fond dans les gammes de concentrations à étudier, et de l'intensité nette de fluorescence des raies K_α. Il résulte de ces considérations et des limitations de notre appareillage que :

- le tube à anticathode de chrome doit être alimenté sous la tension de 50 kV, l'intensité débitée étant égale à 20 mA.
- le tube à anticathode d'argent doit être alimenté sous la tension de 24 kV, l'intensité débitée étant égale à 36 mA.

3.2. Autres conditions instrumentales

Le collimateur utilisé est un système de fentes de Soller dont l'espacement des plaques est de 480 µ.

Le détecteur est un compteur à flux gazeux (90 % argon, 10 % méthane) alimenté sous 1650 volts.

Les conditions de discrimination sont les suivantes : atténuation : 2^3 , seuil : 1 volt , largeur de canal : 1,05 volt.

Le vide dans le spectromètre PHILIPS PW 1540 est de l'ordre de 0,5 mm Hg.

3.3. Résultats expérimentaux

Tous les résultats présentés dans ce chapître sont basés sur les analyses chimiques (teneurs en P_2O_5 total) réalisées par les méthodes conventionnelles de la chimie analytique. Ces analyses ont été effectuées par la Société Rhône-Progil sur des échantillons de phosphogypses industriels

séchés à 120°C.

3.3.1. Tube Cr. (fig. 22)

Le tableau 1 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5.

Tableau 1

C	Intensités sur pastilles	Intensités sur perles
0,33	577 c/s	168 c/s
1,05	1501 "	433 "
1,24	1851 "	542 "
2,04	2504 "	856 "
2,62	3958 "	1107 "

Le tableau 3 donne les paramètres des droites de régression (a = pente, b = ordonnée à l'origine). Il fournit également les valeurs des coefficients de corrélation r et des significations contre zéro α.

Tableau 2

	Analyse sur pastilles	Analyse sur perles
a	1388,9 c/s/%	411,3 c/s/%
b	56,4 c/s	22,3 c/s
r	0,9819	0,9993
α	< 0,01	< 0,001

La comparaison des coefficients de corrélation permet de conclure à une meilleure linéarité de la relation liant l'intensité à la concentration lorsque les mesures sont faites sur perles.

3.3.2. Tube Ag (fig. 23)

Le tableau 3 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5.

Tableau 3

C	Intensité sur pastilles	Intensité sur perles
0,33	356 c/s	95 c/s
1,05	949 "	243 "
1,24	1167 "	300 "
2,04	1588 "	488 "
2,62	2513 "	629 "

Le tableau 4 donne les paramètres a et b des droites de régression ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation r et des significations contre zéro α.

Tableau 4

	Analyse sur pastille	Analyse sur perles
a	886,1 c/s/%	231,1 c/s/%
b	24,7 c/s	12 c/s
r	0,9822	0,9987
α	< 0,01	< 0,001

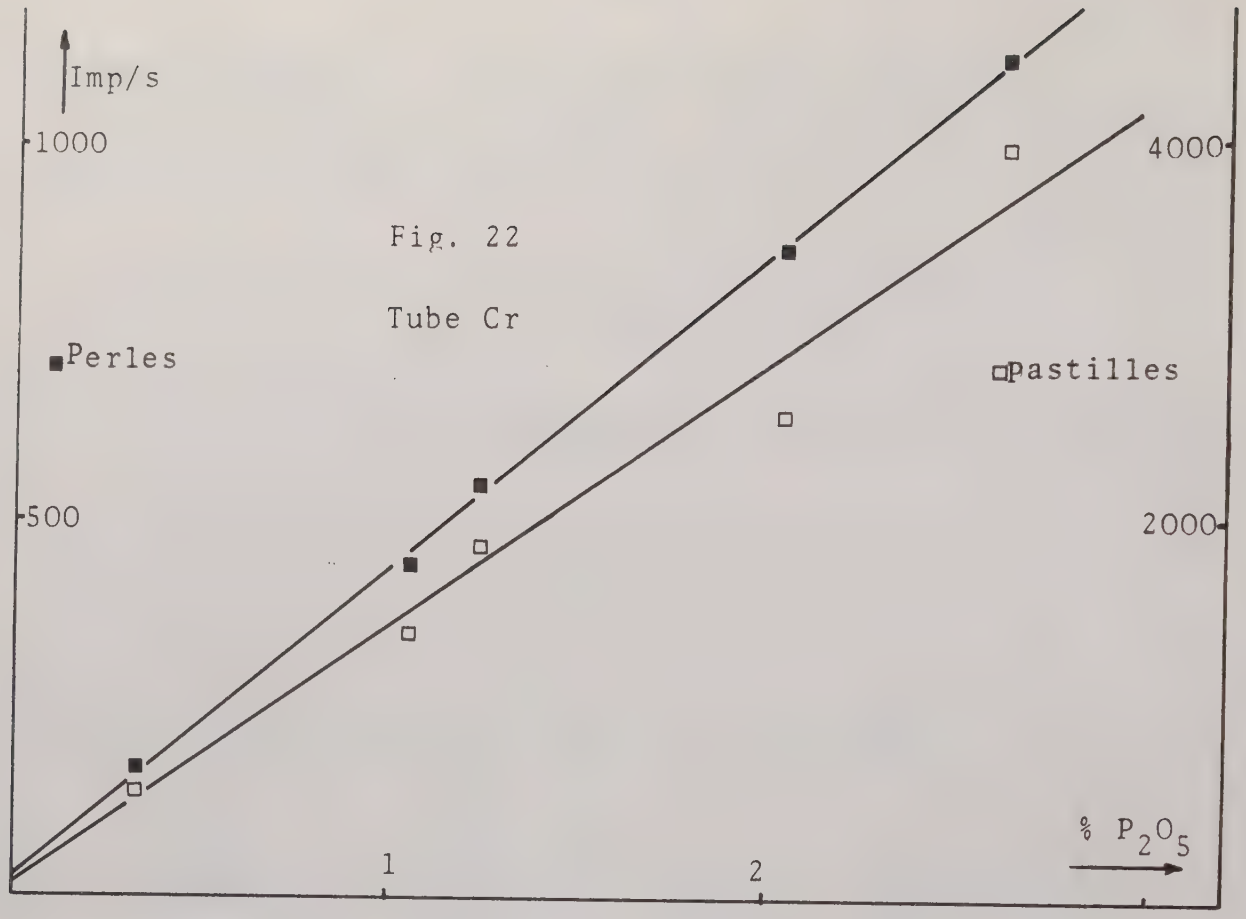


Fig. 22

Tube Cr

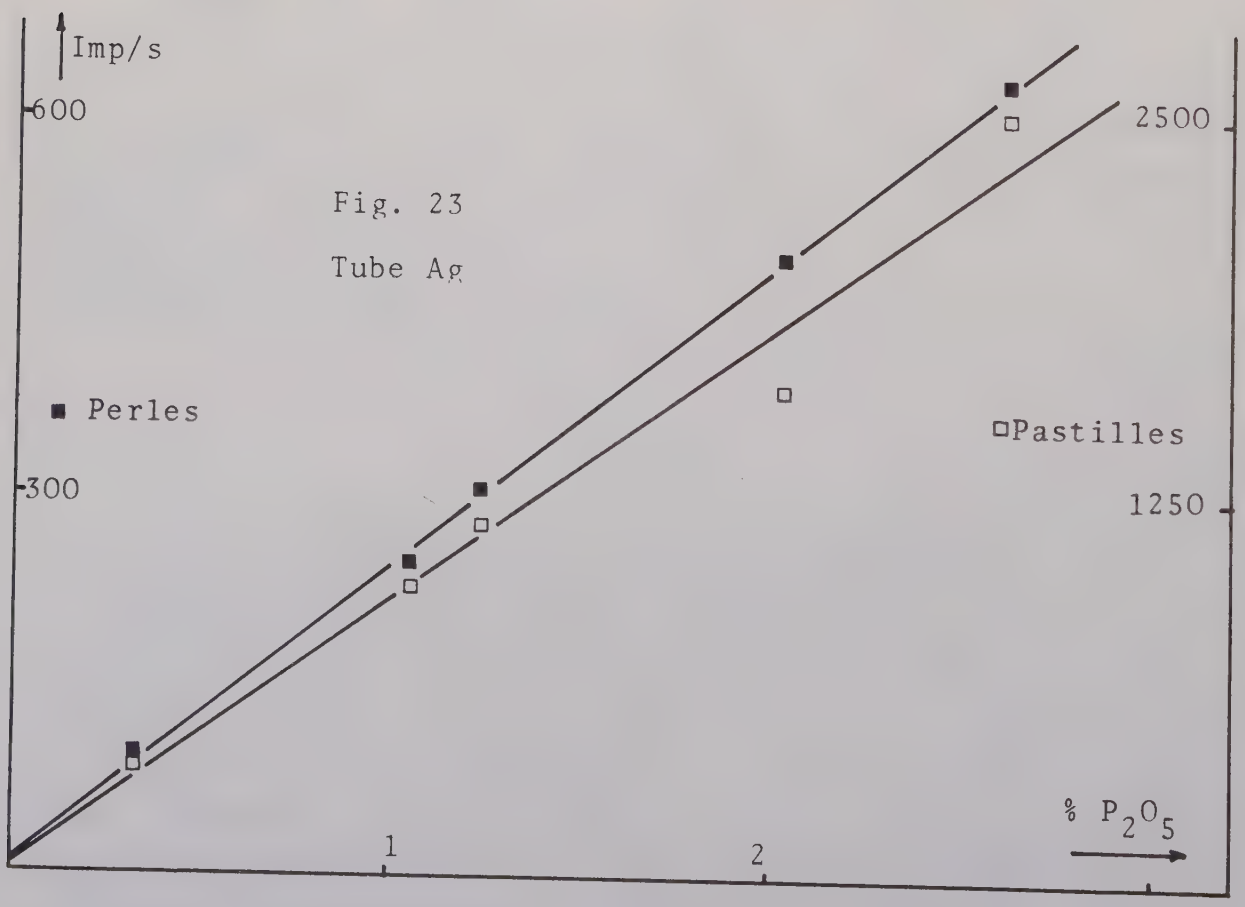


Fig. 23

Tube Ag

Les résultats obtenus avec le tube à anticathode de chrome et le tube à anticathode d'argent sont tout à fait comparables.

Le tube à anticathode de chrome alimenté sous la tension de 50 kV permet d'obtenir des valeurs élevées de l'intensité de fluorescence. Cependant la détermination des très faibles concentrations en phosphore peut être améliorée en augmentant le rapport pic/fond donc en diminuant la tension appliquée.

Le tube à anticathode d'argent présente à la tension de 24 kV un rapport pic/fond nettement plus favorable (§ 3.1.2). Mais il serait nécessaire d'opérer sous 24 kV, 52 mA environ pour obtenir des intensités de fluorescence PK_α comparables à celles réalisées sous 50 kV, 20 mA avec le tube à anticathode de chrome. Cependant même alimenté sous 24 kV, 36 mA (limite supérieure d'intensité anodique débitée à l'aide de notre générateur) le tube à anticathode d'argent présente un intérêt certain en vue de l'analyse du phosphore à l'état d'impuretés.

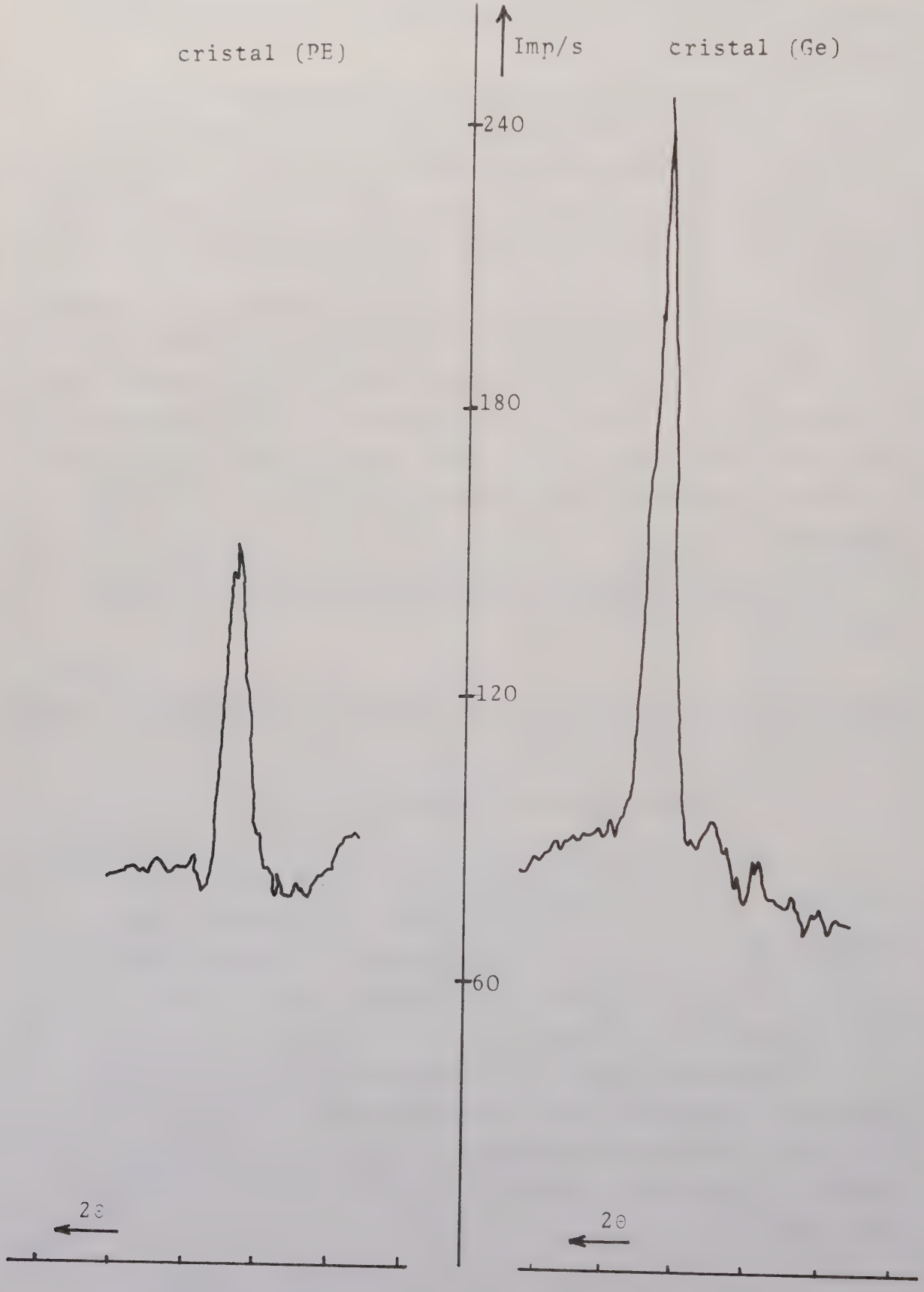
4. Excitation sélective des radiations K_α du phosphore (49, 50)

4.1. Conditions expérimentales

Dans cette étude, une première série de mesures est réalisée à l'aide du tube à "électrons inertiels directs" alimenté sous 4 kV, 2 mA (spectromètre Aquitan'X); une deuxième série de mesures est réalisée à l'aide du tube à "électrons rétrodiffusés" alimenté sous 6 kV et 4 mA, (spectromètre C G R Alpha 10).

Dans ces deux cas, la détermination des faibles teneurs en phosphore dans les phosphogypses est réalisée à l'aide de cristaux de germanium. Ceux-ci en effet montrent un pouvoir de réflexion nettement favorable par rapport au P.E. (fig. 24).

Fig. 24 Pouvoir de réflexion des cristaux pour la radiation K_α du phosphore



4.2. Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées sur pastilles et sur perles avec le tube à "électrons inertiels directs". Elles ont été effectuées sur perles avec le tube à "électrons rétrodiffusés". Les intensités réelles mesurées sont fournies en fonction des données de l'analyse chimique.

4.2.1. Tube à "électrons inertiels directs" (fig. 25)

Le tableau 5 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5.

Tableau 5

C	Intensités sur pastilles	Intensités sur perles
0,33	603 c/s	214 c/s
1,05	969 "	456 "
1,24	1014 "	601 "
2,04	1582 "	978 "
2,62	2322 "	1604 "

Le tableau 6 donne les paramètres a et b des droites de régression. Il fournit également les valeurs des coefficients de corrélation r et des significations contre zéro α .

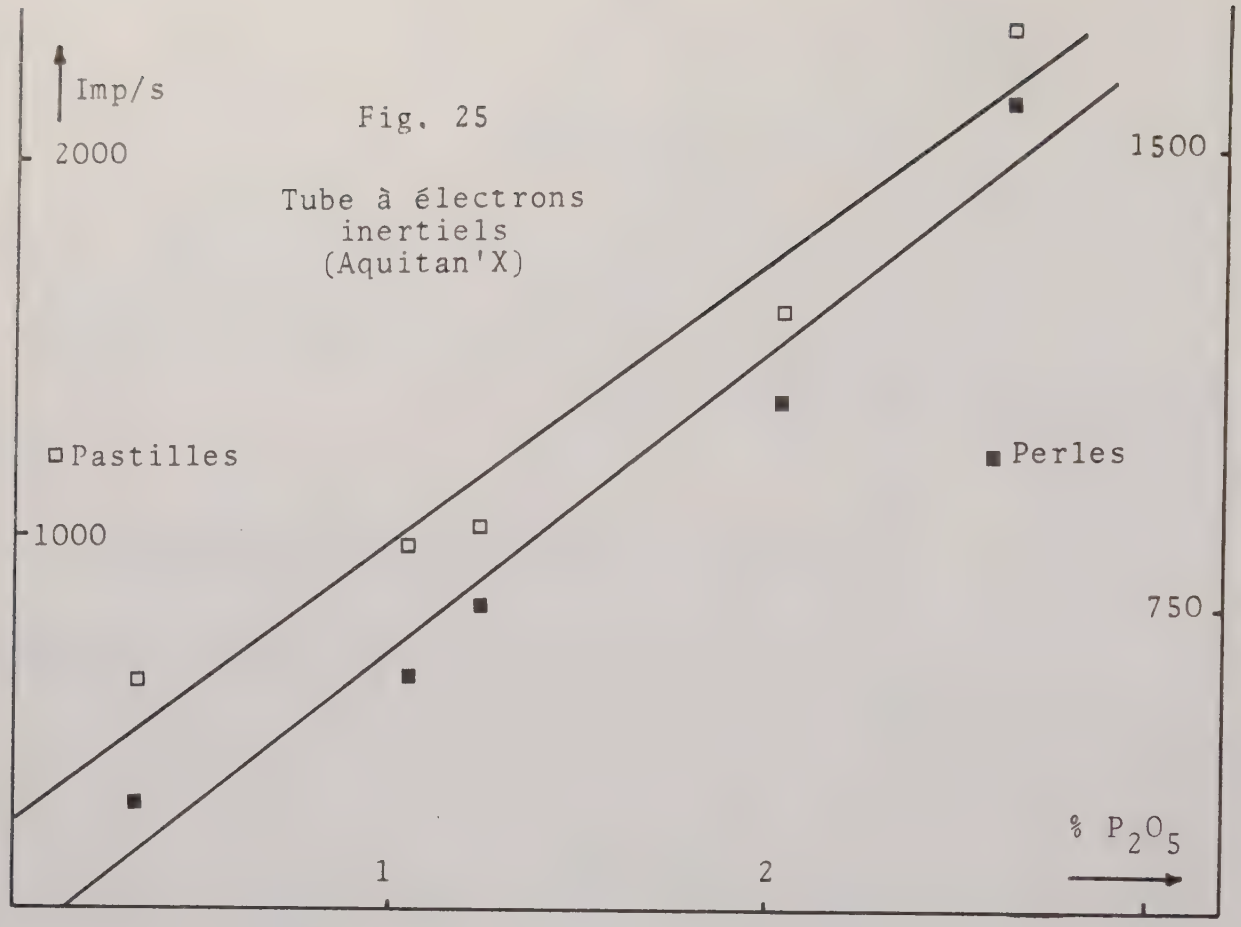


Fig. 25

Tube à électrons inertiels (Aquitan'X)

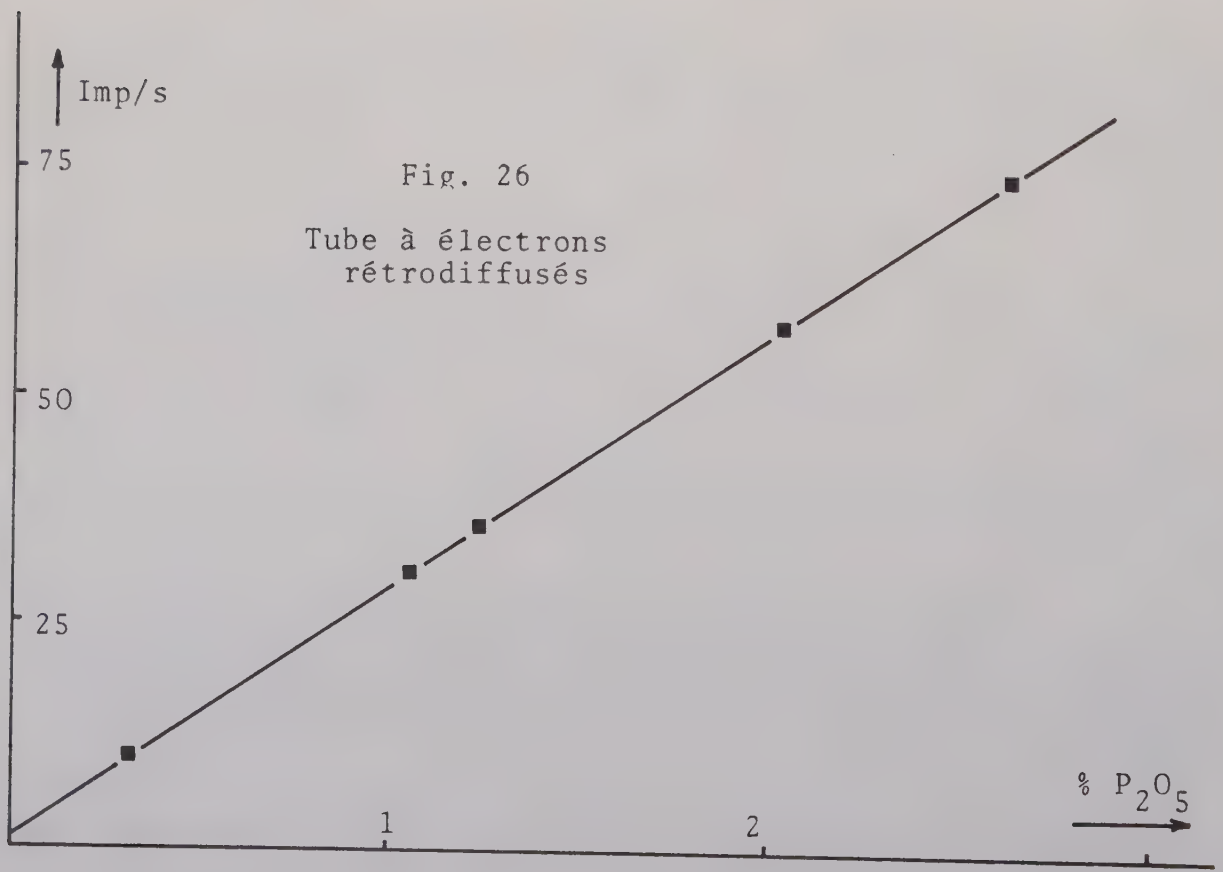


Fig. 26

Tube à électrons rétrodiffusés

Tableau 6

	Analyse sur pastilles	Analyse sur perles
a	735,4 c/s/%	592,8 c/s/%
b	227,2 c/s	-92,5 c/s
r	0,9765	0,9744
α	< 0,01	< 0,01

Dans le cas présent l'on n'observe pas de différence sur la précision des résultats obtenus sur pastilles et sur perles.

4.2.2. Tube à "électrons rétrodiffusés" (fig.26)

Le tableau 7 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5, les paramètres a et b de la droite de régression, les valeurs du coefficient de corrélation r et de la signification contre zéro α .

Tableau 7

C	Intensités sur perles
0,33	10,7 c/s
1,05	29,7 "
1,24	35,8 "
2,04	57,3 "
2,62	73,2 "

Analyse sur perles	
a	27,345
b	1,526 c/s
r	0,9999
α	< 0,001

La linéarité de la relation liant l'intensité à la concentration pour ce type d'excitation est tout à fait satisfaisante.

5. Détection sélective des radiations K_α du phosphore

5.1. Conditions expérimentales

Le compteur utilisé est un détecteur semi-conducteur Si(Li) dont les caractéristiques sont les suivantes ; surface : 12 mm^2 ; épaisseur : 3 mm ; résolution < 160 eV à 6 KeV.

Le tube à rayons X est un tube à anticathode de rhodium alimenté sous 30 kV et 40 mA. Le rayonnement primaire est utilisé pour exciter une cible secondaire en titane (Z = 22) (spectromètre prototype SIEMENS) dont les radiations K excitent à leur tour l'échantillon.

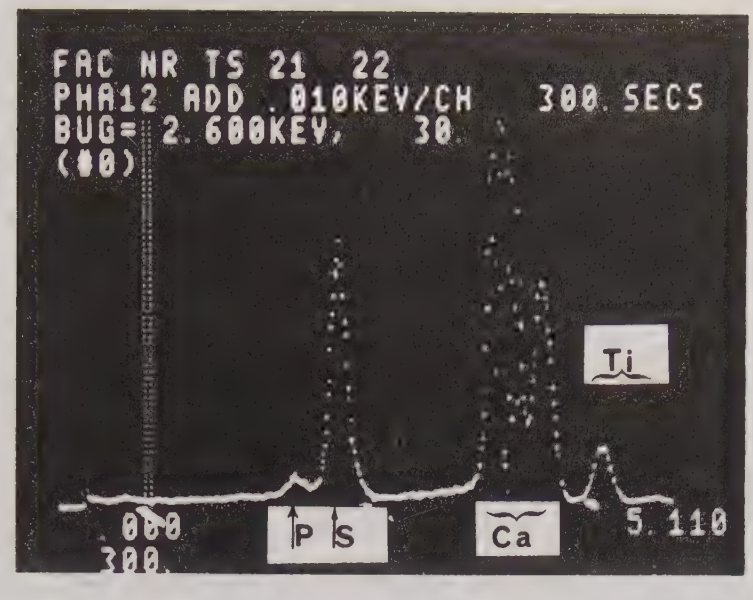
Les mesures sont réalisées d'une part sur des perles au tétraborate de lithium (4 parties de fondant pour une partie d'échantillon) d'autre part sur des pastilles contenant 30 % d'un liant approprié (linder pulver)

Les intensités nettes de fluorescence sont des intensités intégrées dans des limites déterminées de façon à obtenir le meilleur rapport pic/fond (programme TRACOR).

5.2. Résultats expérimentaux

Le tableau 8 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction des concentrations en P_2O_5 déterminées par voie chimique.

Il n'existe pas de relation linéaire entre l'intensité mesurée et la concentration en phospore. Les intensités de fluorescence de cet élément sont perturbées par la présence de soufre en concentration importante. Les figures 27 a et 27 b montrent en effet qu'il existe un recouvrement partiel des pics du phosphore et du soufre.

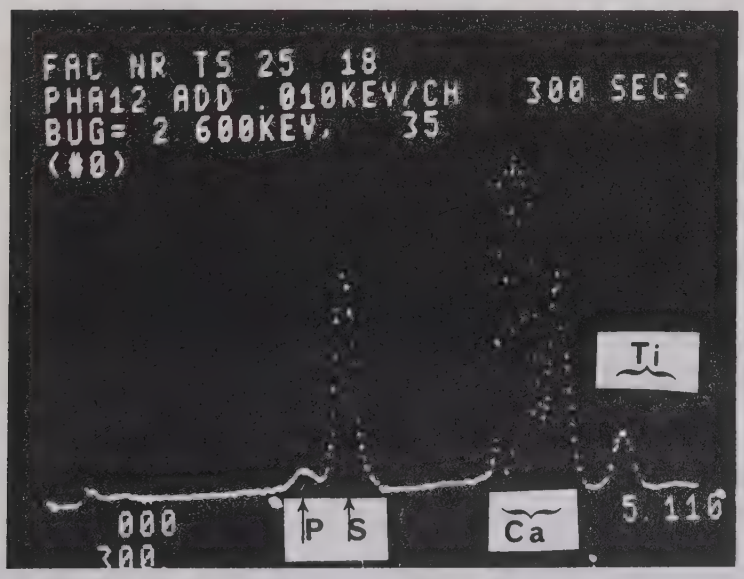


[a]

Fig. 27

(a) échantillon à 0,33 % de P_2O_5

(b) " 2,62 % "



[b]

Tableau 8

C	Intensités sur pastilles	Intensités sur perles
0,33	455 c/s	509 c/s
1,05	709 "	731 "
1,24	879 "	700 "
2,04	1005 "	678 "
2,62	791 "	592 "

6. Interprétation des résultats.

Les résultats obtenus à l'aide du cristal de germanium d'une part, des tubes à gaz d'autre part, montrent que les méthodes de spectrométrie X conventionnelle et de spectrométrie électronique ou quasi électronique sont toutes deux bien adaptées à la résolution de l'interférence entre les radiations K_α du phosphore et K_β d'ordre 2 du calcium. La détermination du phosphore dans les sulfates de calcium de synthèse est possible grâce à ces techniques.

Du point de vue pratique, la mise en solution solide des échantillons se prête particulièrement bien à l'excitation à l'aide des tubes à électrons rétrodiffusés. L'analyse sur pastilles peut être également entreprise. Elle nécessiterait cependant l'utilisation des poudres compressées de granulométrie inférieure à celle qui a été employée dans cette étude.

En outre, l'excitation électronique offre l'avantage de minimiser les effets interéléments en raison de la faible pénétration des électrons. Cette dernière peut être appréciée à l'aide de la relation de Feldman (51) et comparée à la pénétration des rayons X calculée à l'aide de la loi générale de l'absorption.

Excitation électronique

La relation de Feldman est donnée par

$$e = 500 \frac{\bar{A}}{\rho \bar{Z} n} E^n$$

où

e est l'épaisseur de pénétration en $\mathring{A}$

$\bar{A}$ et $\bar{Z}$ sont respectivement la masse atomique moyenne et le numéro atomique moyen de l'échantillon.
ρ est la masse volumique de l'échantillon.
E l'énergie, en KeV, des électrons incidents.
n un facteur égal à 1,2 (1 - 0,29 log $\bar{Z}$)

A titre d'exemple considérons un échantillon préparé sous forme de solution solide avec la composition suivante : $CaSO_4$: 2 g ; $Li_2B_4O_7$: 8 g Les concentrations approximatives de chacun des éléments dans la perle sont alors :

Li : 6,8 %
B : 21,3 %
Ca : 4,9 %
S : 4,0 %
O : 63,0 %

Dans ces conditions le numéro atomique moyen $\bar{Z}$ est égal à 7,93 et la masse atomique moyenne $\bar{A}$ est égale à 16,91

La profondeur de pénétration des électrons accélérés sous une tension de 6 kV est alors de l'ordre de :

$$e = 1980 \mathring{A}$$

Excitation X

L'absorption X obéit à la relation suivante :

$$x = \frac{1}{\mu \rho} \text{ Log } \frac{I}{I_o}$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon plan et homogène
I_o l'intensité du rayonnement incident ($\emptyset = 90°$)
I l'intensité du rayonnement émergent

Le coefficient d'absorption μ est déterminé par exemple pour la radiation K_α du chrome

$$\mu_{\lambda = 2,29 \text{ Å}} = 59,27 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Considérons un rapport $\frac{I}{I_o}$ correspondant à l'absorption de 99 % du rayonnement incident . Par suite

$$\frac{I}{I_o} = 0,01$$

Dans ces conditions

$$x = 275 \mu$$

En conclusion, la profondeur de pénétration des rayons X primaires est environ 1000 fois supérieure à celle des électrons accélérés sous une tension de 6 kV. Par conséquent, les rayonnements de fluorescence engendrés sous excitation électronique sont beaucoup moins affectés par les effets de matrice, la couche de matière traversée avant d'atteindre la surface de l'échantillon étant très faible.

La détermination du phosphore dans les sulfates de calcium à l'aide des techniques de détection sélective est fortement perturbée par le recouvrement des pics du phosphore et du soufre. Bien que ces dernières méthodes offrent de grandes perspectives étant donné que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément avec un seul détecteur, elles sont difficilement applicables à ce problème particulier sans correction mathématique des effets de recouvrement.

CHAPITRE 4

LE PHOSPHORE DANS LES PHOSPHATES DE CALCIUM NATURELS (APATITES)

1. Introduction

Les phosphates de calcium naturels sont les matières premières de la fabrication industrielle de l'acide phosphorique (52). Ils constituent une famille minéralogique complexe compte-tenu des écarts à la composition théorique représentée par la formule $Ca_3(PO_4)_2$. En effet ces minéraux peuvent contenir des carbonates, des halogènes (chlore, fluor) et des hydroxyles. On parle alors respectivement de carbonate apatite (ou carbonate-fluoroapatite si le minéral contient à la fois le fluor et CO_2) de chloro ou fluoroapatite, d'hydroxyapatite (53).

La détermination du phosphore dans ces roches est réalisée le plus souvent à l'aide d'une fusion alcaline de l'échantillon en présence de carbonate de sodium. On obtient ainsi un composé vitreux qui se dissout très facilement , et le P_2O_5 est alors dosé calorimétriquement (méthode au complexe phosphovanadomolybdique).

Les difficultés de l'analyse chimique effectuée dans ces conditions sont comparables à celles que nous avons citées précédemment (chap. 3 § 1). C'est pourquoi nous avons appliqué les méthodes de spectrométrie X à la détermination du phosphore dans les apatites.

2. Mise en oeuvre des échantillons.

L'analyse du phosphore est réalisée sur 5 échantillons de phosphates de calcium naturels. Ils proviennent d'un même gisement (Ganntour, Maroc) et ont été prélevés

à différents niveaux. Ils nous ont été aimablement fournis par le laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Ce sont comme les phosphogypses des produits pulvérulents. Leur mise en oeuvre pose des problèmes identiques à ceux décrits au chapître précédent (§ 2).

Tous les échantillons pulvérulents sont au préalable broyés au mortier d'agathe, tamisés à 100 µ et séchés à 110°C. Une série de pastilles et une série de perles sont préparées selon les techniques décrites au chapître 3 (§ 2.3.1, § 2.3.2). Toutefois, étant données les fortes concentrations en phosphore des apatites, le taux de dilution des échantillons dans les perles est plus élevé. Dans le cas présent, 9 parties de tétraborate de lithium sont mélangées à 1 partie d'échantillon. D'autre part, compte-tenu des nécessités de l'analyse par la méthode de double dilution (chap. 1 § 7) une deuxième série de perles contenant 19 parties de borax pour 1 partie d'échantillon est préparée.

3. Dispersion sélective des radiations K_α du phosphore

3.1. Conditions expérimentales

Les conditions de fonctionnement des tubes à rayons X sont celles que nous avons déterminées au chapître 3 (§ 3.1) soit 50 kV, 20 mA d'une part et 24 kV, 36 mA d'autre part, respectivement pour les tubes à anticathode de chrome et à anticathode d'argent.

Les autres conditions instrumentales sont définies au paragraphe 3.2. du chapître 2.

3.2. Résultats expérimentaux

Les mesures sont effectuées sur les pastilles et sur les perles. Dans le cas de l'analyse sur perles, nous avons utilisé la mesure directe d'une part, la mesure de double dilution d'autre part.

Tous les résultats présentés dans ce chapître sont basés sur les analyses chimiques (teneurs en P_2O_5 total) réalisées par les méthodes conventionnelles de la chimie analytique. Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg sur des échantillons d'apatites séchés à 110°C.

3.2.1. Tube Cr

Les ordonnées de la figure 28 sont exprimées en intensités réelles. Celles de la figure 29 sont exprimées en intensités corrigées. Le tableau 9 fournit les intensités de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5

Tableau 9

C	Intensités réelles sur pastilles	Intensités réelles sur perles	Intensités corrigées sur perles
1,7	272 c/s	208 c/s	222 c/s
5,3	1456 "	988 "	1106 "
14,6	3559 "	2983 "	3286 "
23,4	4814 "	4020 "	4523 "
31,8	9385 "	6583 "	6801 "

Le tableau 10 donne les paramètres des droites de régression (a = pente, b = ordonnée à l'origine). Il fournit également les valeurs des coefficients de corrélation r et des significations contre zéro α

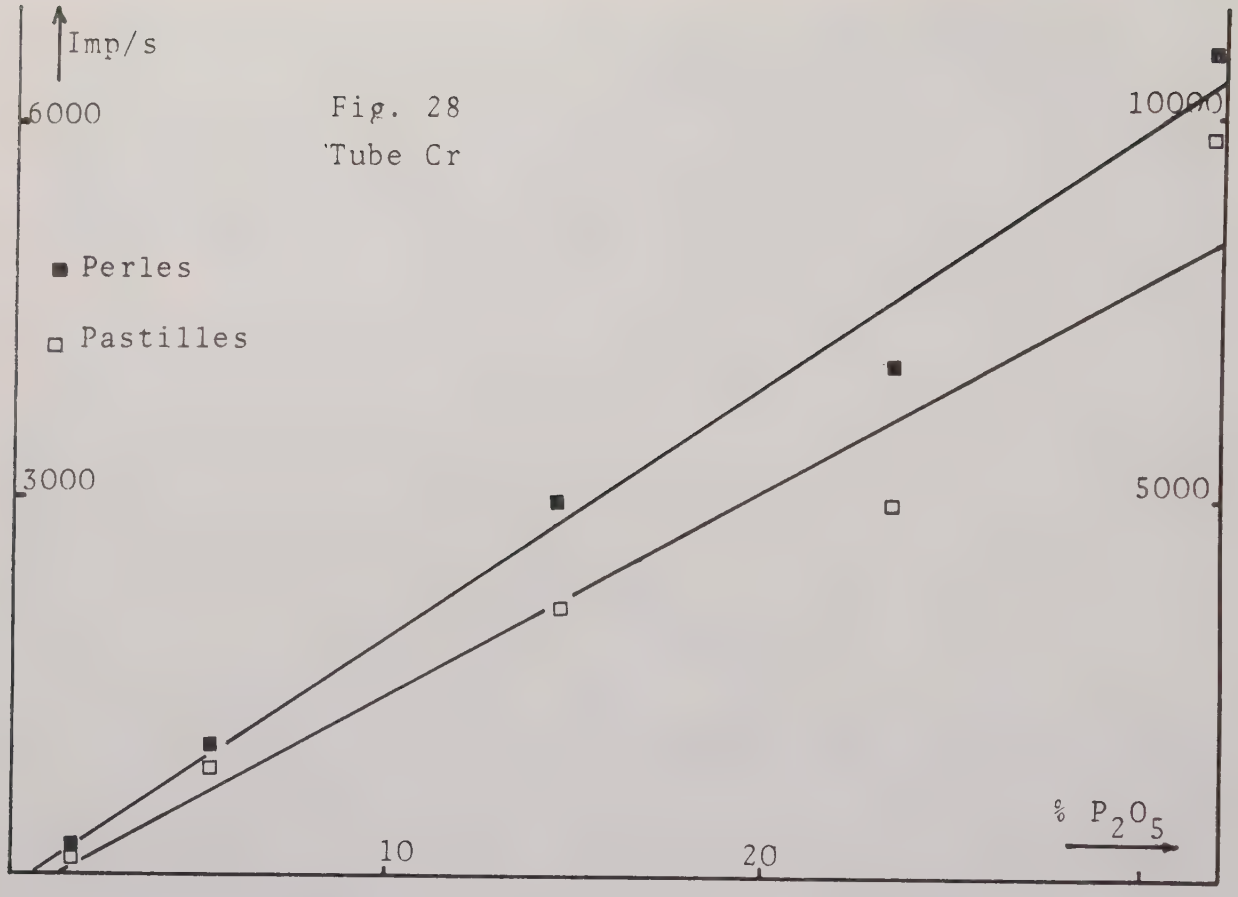


Fig. 28
Tube Cr

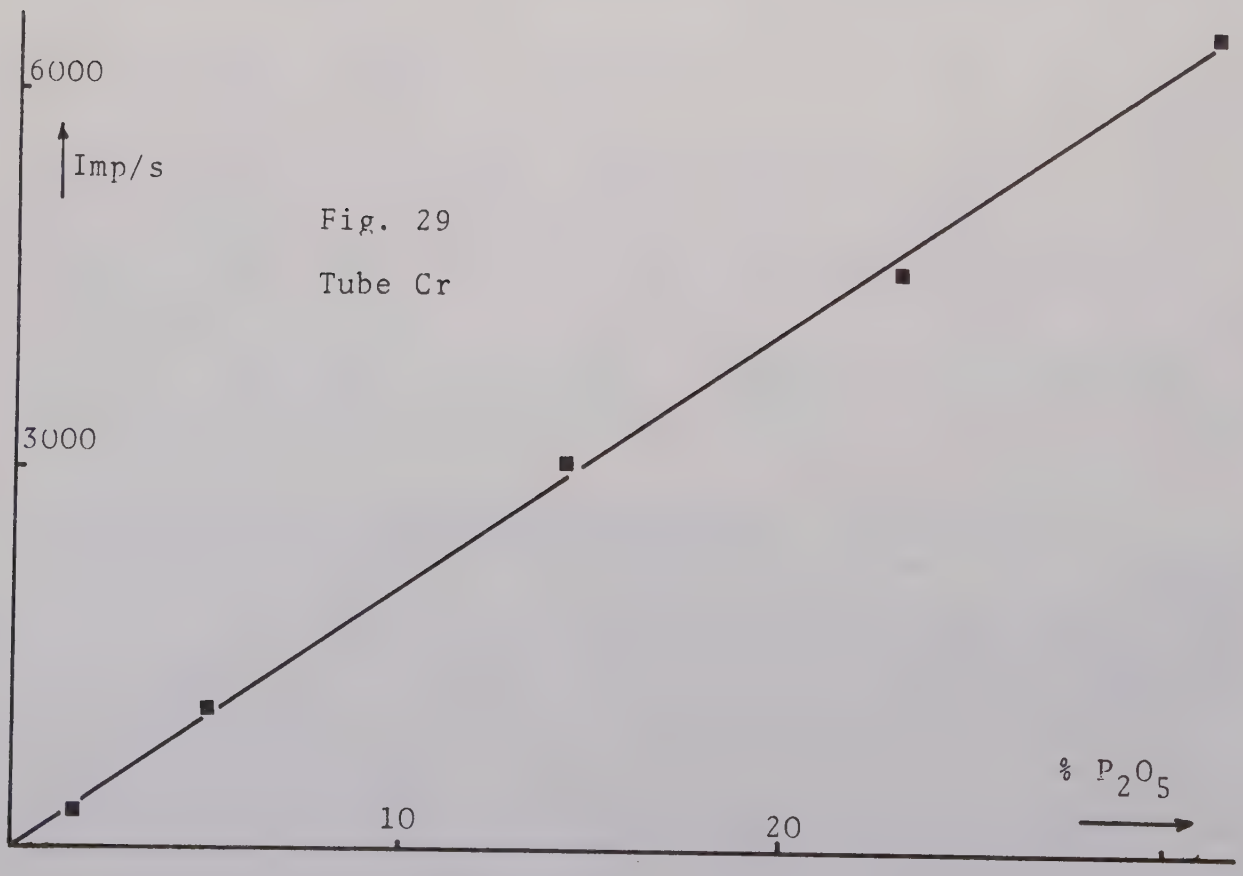


Fig. 29
Tube Cr

Tableau 10

	Analyse sur pastilles	Analyse sur perles	
		Intensités réelles	Intensités corrigées
a	275,8 c/s/%	201,3 c/s/%	210,2 c/s/%
b	-339 c/s	-135 c/s	-335 c/s
r	0,9722	0,9913	0,9969
α	< 0,01	$\simeq$ 0,001	< 0,001

Dans le cas de l'analyse par une méthode de mesure directe, la comparaison des coefficients de corrélation permet de conclure à une meilleure linéarité de la relation liant l'intensité à la concentration lorsque les mesures sont faites sur perles. Dans ce dernier cas, la comparaison des significations contre zéro met en évidence les avantages de la méthode de double dilution.

3.2.2. Tube Ag

Les ordonnées de la figure 30 sont exprimées en intensités nettes mesurées. Celles de la figure 31 sont exprimées en intensités corrigées. Le tableau 11 fournit les intensités de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5.

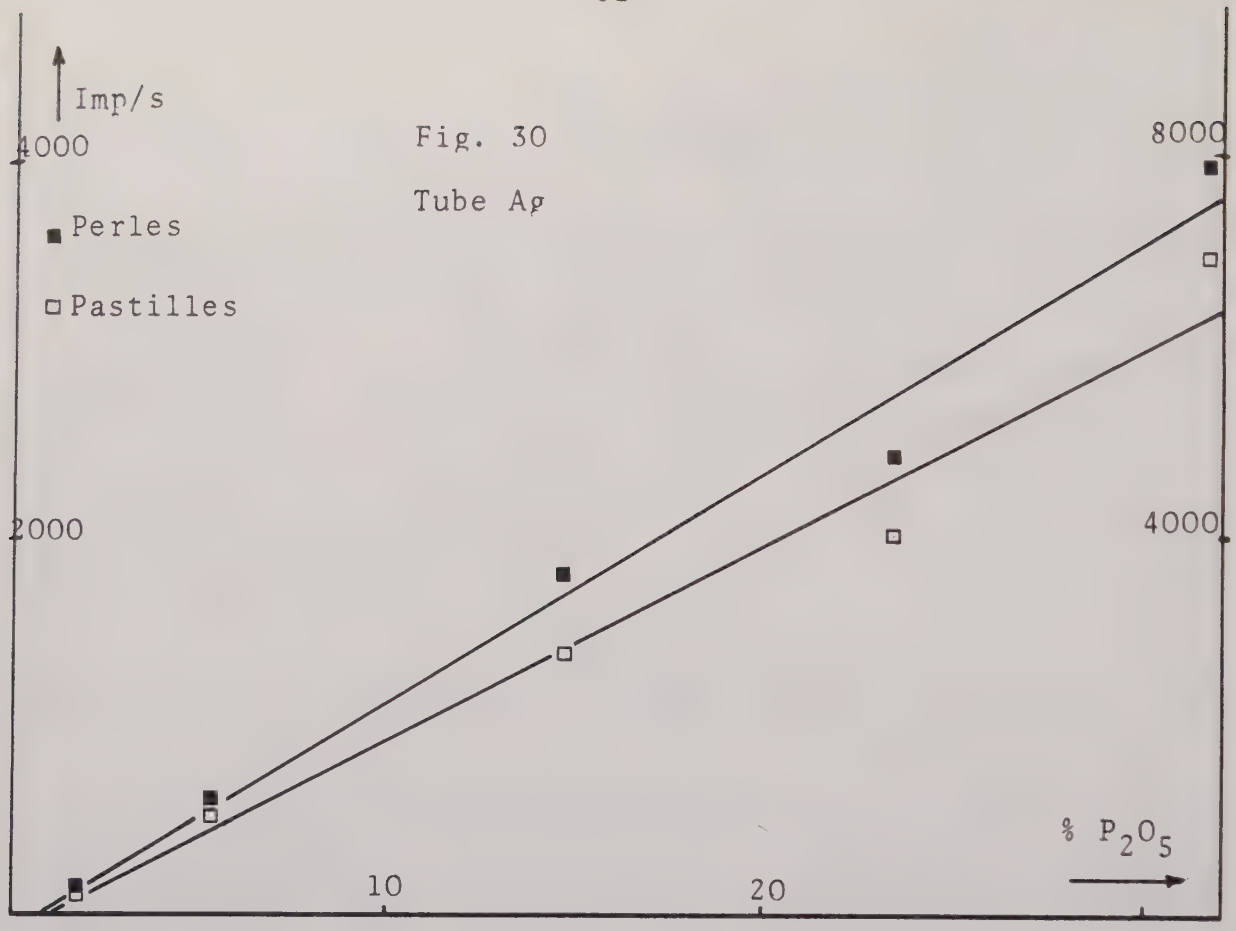


Fig. 30

Tube Ag

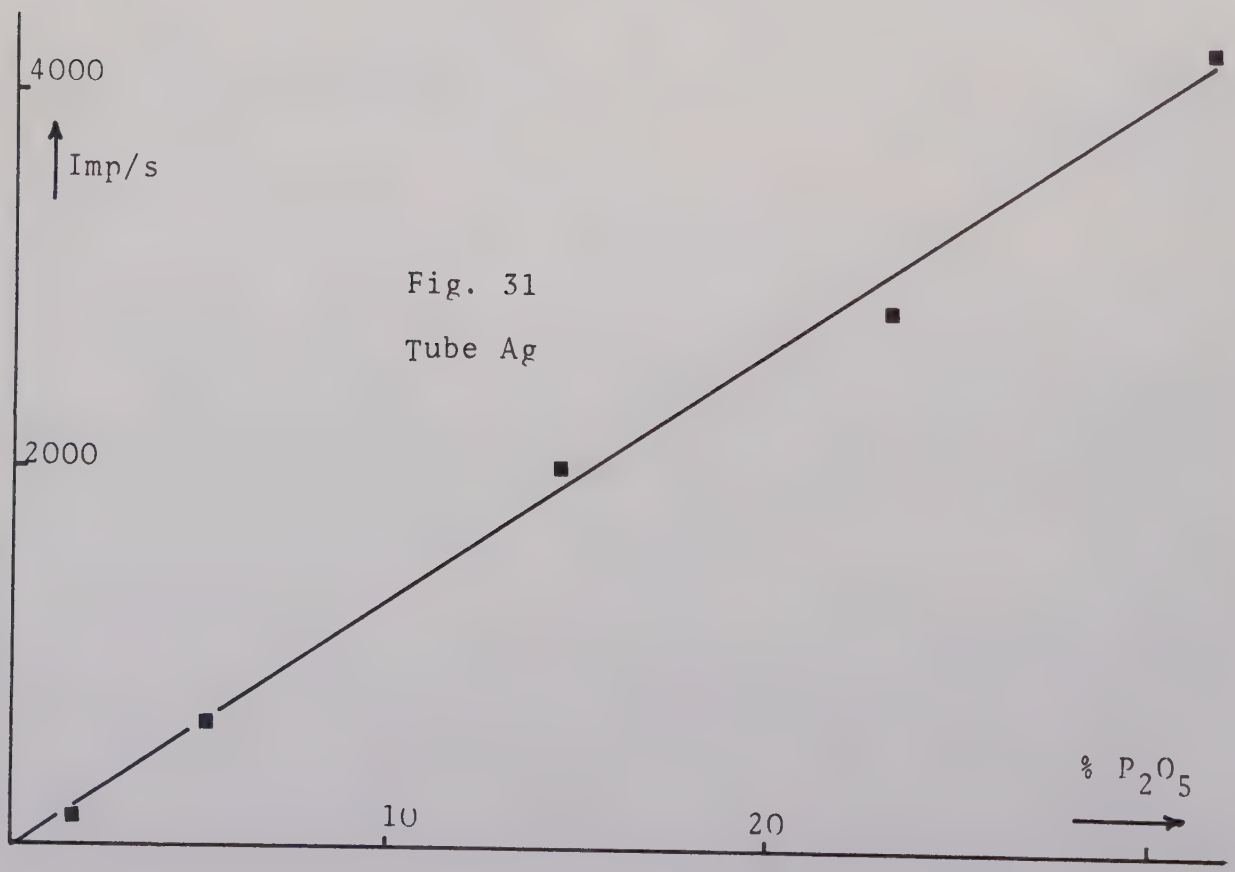


Fig. 31

Tube Ag

Tableau 11

C	Intensités sur pastilles	Intensités sur perles	Intensités corrigées sur perles
1,7	209 c/S	126 c/s	139 c/s
5,3	1113 "	598 "	648 "
14,6	2738 "	1808 "	2019 "
23,4	4038 "	2399 "	2798 "
31,8	6945 "	3959 "	4240 "

Le tableau 12 donne les paramètres des droites de régression, les valeurs des coefficients de corrélation et des significations contre zéro.

Tableau 12

	Analyse sur pastilles	Analyse sur perles	
		Intensités réelles	Intensités corrigées
a	209,4 c/s/%	120,2 c/s/%	131 c/s/%
b	-207 c/s	-76 c/s	-36 c/s
r	0,9869	0,9904	0,9968
α	< 0,01	$\simeq$ 0,001	< 0,001

Les résultats obtenus à l'aide du tube Ag sont comparables à ceux obtenus à l'aide du tube Cr

4. Excitation sélective des radiations K_α du phosphore (49,50)

4.1. Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées à l'aide du tube à "électrons inertiels directs" alimenté sous 3,3 kV, 1 mA (spectromètre prototype C G R Alpha 2020). La dispersion est réalisée à l'aide d'un cristal de pentaérythritol.

4.2. Résultats expérimentaux

Les ordonnées des figures 32 et 33 sont exprimées en intensités réelles.

Le tableau 13 donne les intensités de fluorescence en fonction de la concentration en P_2O_5.

Tableau 13

C	Intensités sur pastilles	Intensités sur perles
1,7	677 c/s	40 c/s
5,3	1931 "	171 "
14,6	3753 "	500 "
23,4	5034 "	785 "
31,8	6598 "	1051 "

Le tableau 14 fournit les paramètres des droites de régression, les valeurs des coefficients de corrélation et des significations contre zéro.

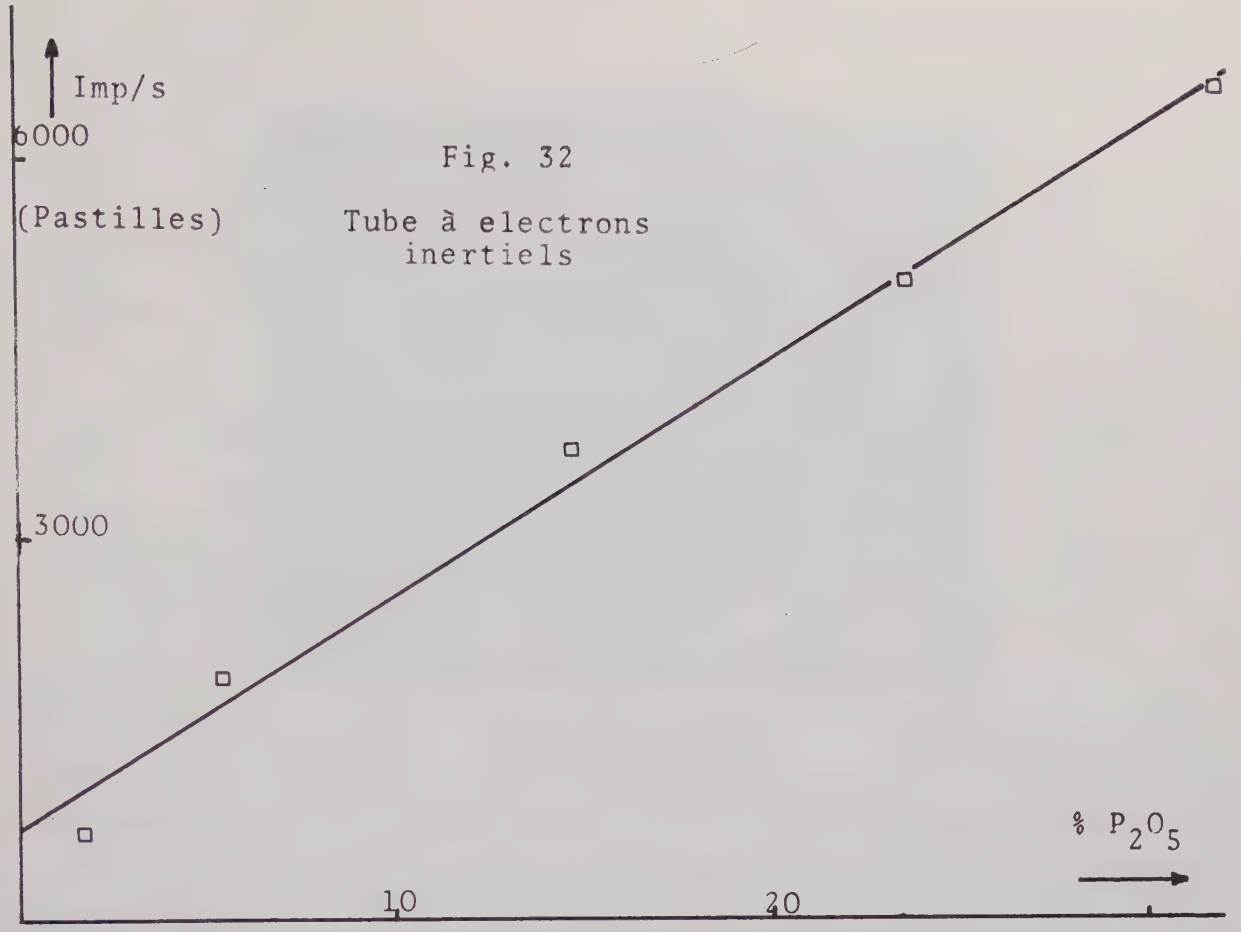


Fig. 32

Tube à electrons inertiels

(Pastilles)

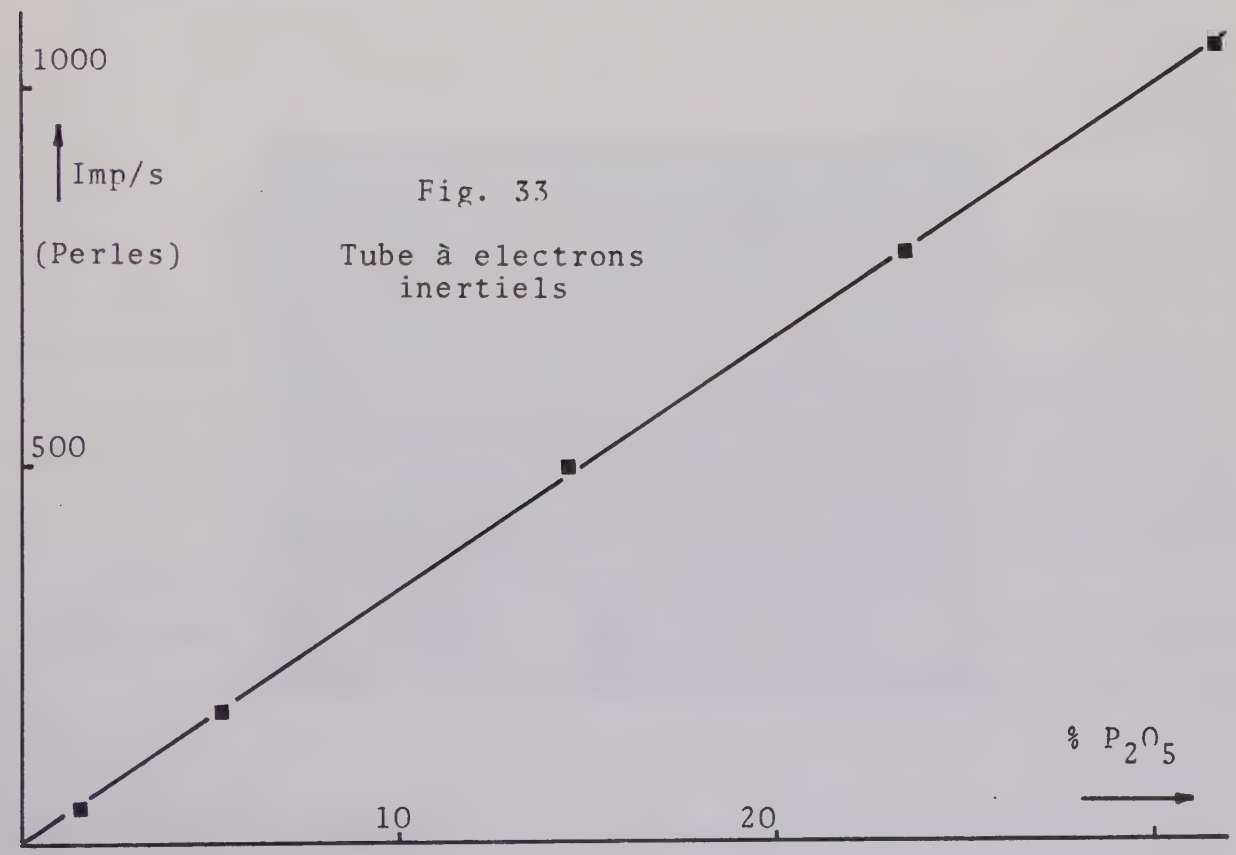


Fig. 33

Tube à electrons inertiels

(Perles)

Tableau 14

	Analyse sur pastilles	Analyse sur perles
a	188,4 c/s/%	33,6 c/s/%
b	705 c/s	-60 c/s
r	0,9938	0,9996
α	< 0,001	< 0,001

Dans le cas des perles, la linéarité de la relation liant l'intensité à la concentration est tout à fait satisfaisante. Les résultats sur pastilles sont certainement susceptibles d'amélioration. Pour cela il conviendrait de réaliser un broyage plus poussé de l'échantillon.

L'emploi des tubes à gaz donne de meilleurs résultats que ceux obtenus en spectrométrie classique. Ceci peut être expliqué par la minimisation des effets interéléments liée à la faible pénétration des électrons primaires (comme vu au chapître précédent).

5. Détection sélective des radiations K_α du phosphore

Les conditions instrumentales utilisées sont décrites au chapître 3 § 5.1.

Les mesures sont réalisées sur des perles au tétraborate de lithium (19 parties de fondant pour une partie d'échantillon).

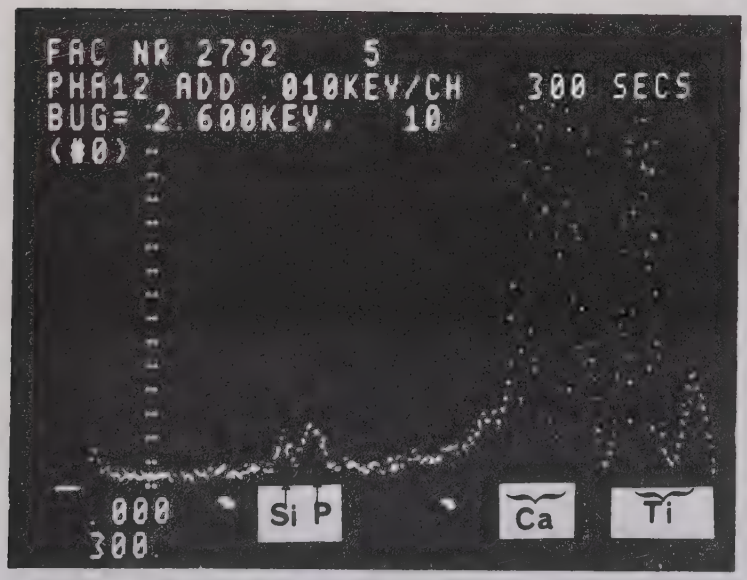
Le tableau 15 fournit les intensités nettes de fluorescence en fonction des concentrations en P_2O_5 déterminées par voie chimique.

[a]

Fig. 34

(a) échantillon à 1,7 % de P_2O_5

(b) 5,3 %



[b]

Tableau 15

C	Intensités sur perles
1,7	159 c/s
5,3	339 "
14,6	377 "
23,4	436 "
31,8	634 "

Il n'existe pas de relation linéaire entre l'intensité mesurée et la concentration en phosphore. Les intensités de fluorescence sont perturbées par la présence de silicium dans les échantillons. Les figures 34 a et 34 b montrent qu'il existe en effet un recouvrement partiel des pics du silicium et du phosphore.

6. Analyse d'échantillons à l'aide d'un étalon

En pratique, la concentration d'un élément dans des échantillons différents est déterminée à l'aide d'un étalon. Ce dernier dans cette étude est une apatite analysée suivant les techniques conventionnelles de la chimie. La détermination porte sur 6 apatites d'origines géographiques diverses. Les techniques utilisées sont la dispersion et l'excitation sélective.

6.1. Détermination du phosphore par dispersion sélective

Le phosphore est dosé sur perles à l'aide de la méthode de double dilution (voir chapître 4 § 2). Les tableaux 16 et 17 fournissent d'une part les intensités corrigées obtenues respectivement à l'aide des tubes Cr (50 kV, 20 mA) et Ag (24 kV, 36 mA)

Les résultats obtenus à l'aide des tubes Cr et Ag sont comparables.

6.2. Détermination du phosphore par excitation sélective

Le phosphore est dosé sur perles (9 parties de tétraborate de lithium pour une partie d'échantillon).

L'excitation est réalisée à l'aide d'un tube à "électrons inertiels directs" alimenté sous 3,3 kV, 1 mA (spectromètre prototype C G R Alpha 2020). Le tableau 18 fournit les intensités nettes mesurées et les concentrations calculées.

Tableau 18

	Intensités	concentrations calculées
AP étalon	1132 c/s	33,57 %
AP 1	960 "	28,47 "
AP 2	1129 "	33,48 "
AP 3	1135 "	33,66 "
AP 4	1205 "	35,73 "
AP 5	1246 "	36,95 "
AP 6	1257 "	37,28 "

7. Interprétation des résultats

L'analyse du phosphore dans les apatites peut être réalisée à l'aide des techniques de spectrométrie X conventionnelle et de spectrométrie par excitation électronique.

Dans le premier cas, la détermination sur pastilles des fortes concentrations est perturbée en raison des effets

granulométriques et minéralogiques. Un broyage plus élaboré des échantillons permettrait d'atténuer en partie ces effets Par contre, l'analyse sur perles est bien appropriée. En particulier elle permet d'employer une méthode de mesure minimisant les effets de matrice : la double dilution utilisée dans cette étude, améliore de façon appréciable les résultats obtenus par mesures directes.

Les méthodes d'excitation électronique quant à elles sont remarquablement appropriées compte-tenu de l'élimination quasi totale des effets interéléments pour les raisons décrites au chapître 3 § 6.

L'analyse à l'aide des méthodes d'excitation sélective est gênée par la présence de silicium dans les échantillons. Dans ces conditions, et en l'absence de correction mathématique des effets de recouvrement, la détermination du phosphore ne peut pas être réalisée convenablement.

CONCLUSION

Cette étude met en évidence les possibilités des méthodes de spectrométrie de rayons X pour analyser le phosphore dans les matrices calciques (phosphore en tant qu'impureté dans les phosphogypses, phosphore en tant qu'élément majeur dans les apatites). En fluorescence X classique l'utilisation des cristaux analyseurs usuels montre que la raie PK_α d'ordre 1 interfère avec la raie Ca K_β d'ordre 2 et ceci malgré la discrimination d'amplitude. Nous avons résolu ce problème à l'aide de techniques récentes. Ces dernières font appel :

1) à un cristal analyseur de germanium (111) qui éteint les radiations perturbatrices d'ordre 2.

2) à des tubes à gaz à cathode froide (tube à "électrons inertiels directs" ; tube à "électrons rétrodiffusés") qui permettent une excitation sélective des radiations PK_α.

3) à un détecteur semi-conducteur Si(Li) qui analyse sélectivement les radiations PK_α.

La détermination du phosphore dans les apatites et les phosphogypses, en fluorescence X classique à l'aide des tubes à anticathode de chrome ou d'argent et du cristal de germanium est réalisée avec succès. Dans le premier cas, la méthode de double dilution sur perles vitrifiées, élimine les effets interéléments et permet l'analyse du phosphore dans tout le domaine des concentrations. Dans le second cas (faibles concentrations en phosphore) l'analyse est réalisée par une méthode de mesure directe sur perles ou pastilles.

Etant donnée la faible épaisseur de pénétration des électrons primaires, les mesures effectuées à l'aide des méthodes d'excitation par tubes à gaz ne sont pas affectées par les effets de matrice. Ce mode d'excitation est bien adapté aux analyses considérées et en particulier aux analyses sur les solutions solides que sont les perles vitrifiées.

Les méthodes de détection sélective telles qu'elles sont utilisées dans cette étude sont peu appropriées à la détermination du phosphore. Les pics du soufre (cas des phosphogypses) ou du silicium (cas des apatites) recouvrent en effet partiellement la raie du phosphore. La correction mathématique du recouvrement des pics d' éléments de numéro atomique voisin est cependant réalisable. Dans ces conditions, l'utilisation des détecteurs semi-conducteurs devrait également permettre la détermination précise du phosphore dans les matrices calciques.

En conclusion l'apport des techniques de spectrométrie X décrites dans ce travail, à la chimie des sulfates et phosphates de calcium offre des perspectives intéressantes. La relative facilité de la mise en oeuvre des échantillons et la rapidité des mesures spectrales les rendent singulièrement attractives, et compétitives par rapport aux méthodes purement chimiques .

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. DUANE et F.L. HUNT, Phys. Rev., 6, 166 (1915).

(2) H. KULENKAMPFF, Ann. Phys., 69, 548 (1962).

(3) H.A. KRAMERS, Phil. Mag., 46, 836 (1923).

(4) J. SHERMAN, ASTM Spect. Techn. Publ., 27, 157 (1954).

(5) J. SHERMAN, Spectrochimica Acta, 7, 283 (1955)

(6) R. TERTIAN, Colloque Analyse par spectrographie et diffraction de rayons X, Madrid 1, 25 (1962).

(7) L. CAEYMEX, Colloque Analyse par spectrographie et diffraction de rayons X, Madrid 1, 60 (1962).

(8) R. TERTIAN, Colloque Analyse par les rayonnements X, Bruxelles 1 1 (1964).

(9) R. TERTIAN, Spectrochimica Acta, 24B, 447 (1969).

(10) R. TERTIAN, Spectrochimica Acta, 27B, 159 (1972).

(11) R. TERTIAN, Thèse, Paris (1972)

(12) B.P. FABBI, Appl. Spectrosc., 25 (1), 41 (1971).

(13) R. TERTIAN, X-Ray Spectrometry, 1, 83 (1972).

(14) P. HURLEY, 6th X-Ray Analytical Conference, Southampton (1968)

(15) B. GRUBIS, Revue du G.A.M.S., 5 (2), 1996 (1968).

(16) B.E. LEAKE et coll., Chem. Geol., 5, 7 (1969).

(17) S. FREGERSLEV et J.R. WILSON, X-Ray Spectrometry, 1, 51 (1972).

(18) International Tables for X-Ray Cristallography, 1, 321 (1965).

(19) M. ROMAND et B. GRUBIS, Publication C.G.R. (1971).

(20) E. LARRIBAU, B. GRUBIS et J. SAHORES, 1er Colloque d'Analyse par Rayonnement X, Montpellier (1969).

(21) E. LARRIBAU, Thèse, Toulouse (1970).

(22) J. SAHORES, E. LARRIBAU et J. MIHURA, Advances in X-ray analysis, Plenum Press, New-York, 16, 27 (1973).

(23) R.W.G. WYCKOFF et F.D. DAVIDSON, J. Appl. Phys., 36 (6), 1883 (1965).

(24) F.D. DAVIDSON et WYCKOFF, Advances in X-Ray Analysis, Plenum Press, New-York, 9, 344 (1965).

(25) R.W.G. WYCKOFF et F.D. DAVIDSON, Rev. Sci. Instr., 34, 572 (1963).

(26) R.W.G. WYCKOFF et F.D. DAVIDSON, Rev. Sci. Instr., 35, 381 (1964).

(27) J.J. MIHURA, Thèse, Toulouse (1972).

(28) C. TESSEYDRE, E. LARRIBAU et J. SAHORES, Colloque Rayons X et Matière, Monaco, 389 (1973).

(29) R.S. FRANKEL et D.W. AITKEN, Appl. Spectr., 24 (6), 557 (1970).

(30) A.H.F. MUGGLETON, Nucl. Inst. Meth., 101, 113 (1972).

(31) R.E. WOOD, P. VENUGOPALA RAO, O.H. PUCKETT et J.M. PALMS, Nucl. Inst. Meth., 94, 245 (1971).

(32) D.A. GEDCKE, X-Ray Spectrometry, 1, 129 (1972).

(33) A. FRIANT, 2è Colloque International sur les Méthodes Analytiques par rayonnement X, Toulouse, 83 (1971).

(34) J. FRÖCHEN et P. BECKER, The Int. Superphosphate Manufacturers association Technical Meeting, Stockholm paper LE/59/59, 846 (1959).

(35) K. MURAKAMI, H. TANAKA et K. SATO, Gypsum and Lime (Japan) 91, 249 (1967).

(36) F. CLAISSE et F. SAMSON, Advances in X-Ray Analysis, Plenum Press, New-York, 5, 355 (1961).

(37) P. BLANQUET, Thèse, Paris (1966).

(38) R. TERTIAN, Colloque Analyse par spectrographie et diffraction des rayons X, Madrid, 1, 68 (1962).

(39) F. CLAISSE, Québec Dept Mines Prelim. Rept., n° 32 (1956).

(40) K. NORRISH et J.T. HUTTON, Geochem. Cosmochim. Acta, 33, 431 (1969).

(41) K. VODINH, Colloque Analyses spectrochimiques et diffractométriques X, Lausanne (1965).

(42) H.J. ROSE, I. ADLER et F. FLANAGAN, Appl. Spectry., 17, 81 (1963).

(43) G. ANDERMANN et J.D. ALLEN, Advances in X-Ray Analysis, Plenum Press, New-York, 4, 414 (1961).

(44) P.K. HARVEY, O.M. TAYLOR, R.D. HENDRY et F. BANCROFT, X-Ray Spectrometry 2, 33 (1973).

(45) R. LETTOUILLER, C. SAMSON et F. CLAISSE, Canadian Journal of Spectroscopy 17 (5), 14 (1972).

(46) K. VODINH, 9è Colloque international sur l'analyse de la matière, Toulouse (1972)

(47) M. ROMAND, 8è Colloque international sur l'analyse de la matière, Florence (1969).

(48) M. ROMAND, Thèse, Lyon (1970).

(49) M. ROMAND, J.P. CHANTEGRAILLE, B. GRUBIS et M. MURAT, C.R. Acad. Sci. Paris 278, 549 (1974).

(50) J.P. CHANTEGRAILLE, M. ROMAND et M. MURAT, 3è Colloque international sur les méthodes analytiques par rayonnements X, Nice (1974).

(51) W.L. BAUN et J.S. SOLOMON, Technical Report AFML-TR-70-80 10 (1970).

(52) A.V. SLACK, "Phosphoric acid" Fertilizer Science and Technology Series, Marcel Dekker, Inc., New-York, (2 volumes) (1968).

(53) D. Mc CONNEL, "Apatite : Its crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geologie and Biologic occurences" Springer Verlag, New-York (1973).

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Théorie et pratique de la fluorescence X	3
1. Généralités	3
2. Rayonnement excitateur (ou primaire) en fluorescenxe X	3
2.1. Emission du spectre de freinage polychromatique.....	4
2.2. Emission du spectre caractéristique ...	6
3. Interaction des rayons X avec la matière ...	6
3.1. Diffusion	6
3.2. Effet photoélectrique	6
3.3. Absorption	8
4. Appareillage	9
4.1. Source de rayons X	10
4.2. Ensemble spectro-goniométrique	10
4.3. Système de détection	12
4.3.1. Compteur à scintillation	12
4.3.2. Compteur à gaz	13
4.3.3. Caractéristiques des compteurs .	13
4.4. Chaîne de mesure	14
5. Intensité de fluorescence	14
6. Effets interéléments	16
6.1. Aspect qualitatif	16
6.2. Aspect quantitatif	17
6.3. Minimisation des effets interéléments .	17
7. Méthode de double concentration	18
7.1. Calcul de l'intensité corrigée	18
7.2. Discussion	19
7.3. Mise en oeuvre	20
7.4. Conclusion	21

CHAPITRE 2 - Analyse du phosphore dans les matrices calciques 23

1. Généralités 23
2. Extinction des réflexions harmoniques d'ordre 2 de Ca K_β
   2.1. Facteur de forme et facteur de structure 24
   2.2. Cristal de germanium 25
3. Excitation sélective du phosphore 26
   3.1. Principe 26
   3.2. Le tube sans fenêtre à "électrons rétro-diffusés"..... 26
      3.2.1. Fonctionnement 28
      3.2.2. Spectre d'énergie du tube 28
      3.2.3. Discussion 29
   3.3. Le tube à "électrons inertiels directs" 29
4. Détection sélective du phosphore 30
   4.1. Les détecteurs semi-conducteurs Si(Li)
      4.1.1. Rappels 30
      4.1.2. Détection des rayons X 31
      4.1.3. Structure du détecteur Si(Li) .. 31
      4.1.4. Ensemble de détection 31
   4.2. Caractéristiques du détecteur semi-conducteur 33

CHAPITRE 3 - Le phosphore dans les sulfates de calcium de synthèse 35

1. Introduction 35
2. Mise en oeuvre des échantillons 35
   2.1. Problèmes posés par les échantillons ... 35
   2.2. Techniques de préparation 36
   2.3. Cas des sulfates de calcium de synthèse. 37
      2.3.1. Les pastilles 37
      2.3.2. Les perles 37

3. Dispersion sélective des radiations K_α du phosphore 38
3.1. Choix des tubes à rayons X et des conditions d'excitation 38
3.1.1. Rendement d'excitation 39
3.1.2. Rapport pic/fond 39
3.1.3. Intensité nette de fluorescence 39
3.1.4. Choix des conditions d'excitation
3.2. Autres conditions instrumentales 43
3.3. Résultats expérimentaux 43
3.3.1. Tube Cr 45
3.3.2. Tube Ag 45
4. Excitation sélective des radiations K_α du phosphore 47
4.1. Conditions expérimentales 47
4.2. Résultats expérimentaux 49
4.2.1. Tube à "électrons inertiels directs"..... 49
4.2.2. Tube à "électrons rétrodiffusés". 51
5. Détection sélective des radiations K_α du phosphore 52
5.1. Conditions expérimentales 52
5.2. Résultats expérimentaux 52
6. Interprétation des résultats 54

CHAPITRE 4 - Le phosphore dans les phosphates de calcium naturels (apatites) 57
1. Introduction 57
2. Mise en oeuvre des échantillons 57
3. Dispersion sélective des radiation K_α du phosphore 58
3.1. Conditions expérimentales 58
3.2. Résultats expérimentaux 58
3.2.1. Tube Cr 59
3.2.2. Tube Ag 61

4. Excitation sélective des radiations K_α du phosphore 64
4.1. Conditions expérimentales 64
4.2. Résultats expérimentaux 64
5. Détection sélective des radiations K_α du phosphore 66
6. Analyse d'échantillons à l'aide d'un étalon 68
6.1. Détermination du phosphore par dispersion sélective 68
6.2. Détermination du phosphore par excitation sélective 70
7. Interprétation des résultats 70

CONCLUSION 73

Vu.
Les membres du jury :

MM. Ch. EYRAUD , Président

P. MICHEL

M. MURAT

M. ROMAND

B. GRUBIS

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de
Le Directeur de L'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 5 Septembre 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN